

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**RHAFEL CAINÃ SANTOS DE MELO**

**MODELO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇÚCAR A PARTIR DO MECANISMO DO NITROGÊNIO DO  
COMBUSTÍVEL**

João Pessoa - Paraíba  
2018

RHAFEL CAINÃ SANTOS DE MELO

**MODELO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇÚCAR A PARTIR DO MECANISMO DO NITROGÊNIO DO  
COMBUSTÍVEL**

Monografia apresentada junto ao Departamento de Engenharia química da Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.

João Pessoa  
2018

**Catálogo na publicação Seção de Catalogação e  
Classificação**

M528m Melo, Rhafael Caina Santos de.

MODELO DE EMISSÕES DE NOX NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇÚCAR A PARTIR DO MECANISMO DO NITROGÊNIO DO  
COMBUSTÍVEL / Rhafael Caina Santos de Melo. - João  
Pessoa, 2018.

55 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. NOx. 2. Combustão. 3. Biomassa. 4. Cana-de-açúcar.  
I. Ferreira, Andrea Lopes de Oliveira Ferreira. II.  
Título.

UFPB/BC

<b>Índice</b>	
<b>Dedicatória</b> .....	6
<b>Agradecimentos</b> .....	7
<b>Resumo</b> .....	9
<b>Abstract</b> .....	10
<b>Lista de figuras</b> .....	11
<b>Lista de Tabelas</b> .....	12
<b>1 Introdução</b> .....	13
1.1 Atmosfera – definição e composição .....	13
1.2 Poluentes atmosféricos .....	14
1.2.1 Material Particulado Atmosférico (MPA) .....	15
1.2.2 Óxidos de Nitrogênio .....	15
1.2.3 Padrões de Qualidade do Ar .....	17
1.2.4 Impactos à saúde humana .....	18
<b>2 Justificativa</b> .....	19
2.1 Aspectos Estruturais – Matriz Energética .....	19
2.1.1 Matriz energética Brasileira. ....	19
2.1.2 Matriz elétrica brasileira .....	21
2.1.3 Matriz energética e elétrica dos Estados Unidos .....	23
<b>3 Objetivos</b> .....	23
3.1 Objetivos gerais .....	23
3.2 Objetivos específicos .....	24
<b>4 Revisão bibliográfica</b> .....	24
4.1 Combustão .....	24
4.1.1 Estequiometria da combustão .....	25
4.2 Queima da cana-de-açúcar .....	26
4.2.1 Aspectos locais .....	26
4.2.2 Queima de cana-de-açúcar e emissões poluentes .....	27
4.3 Combustão e formação de NO .....	29
<b>5 Metodologia</b> .....	35
<b>6 Resultados e discussões</b> .....	37

6.1 Ácido cianídrico como intermediário.....	37
6.2 Amônia como intermediário.....	39
6.3 Influência da concentração de oxigênio .....	42
6.4 Influência da temperatura.....	42
6.4.1 Ácido Cianídrico como intermediário.....	42
6.4.2 Amônia como intermediário.....	43
<b>7 Conclusão .....</b>	<b>44</b>
<b>8 Referências .....</b>	<b>46</b>
<b>APENDICE A – TABELAS DE CALCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES LIBERADOS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....</b>	<b>50</b>
<b>APENDICE B – PROGRAMAS .....</b>	<b>51</b>
<b>HCN como intermediário principal:.....</b>	<b>51</b>
<b>NH<sub>3</sub> como intermediário principal: .....</b>	<b>53</b>

## **Dedicatória**

Dedico a conquista que representa este título de Bacharel em Engenharia química a minha mãe, guerreira e dedicada, que abdicou de uma vida em prol da minha e fez o possível para que eu tivesse uma boa educação.

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me dado força, especialmente nos momentos em que fracassei e me senti diminuído;

às minhas mãe e avó, que sempre me apoiaram e acreditaram na minha capacidade;

ao meu padrasto Lauro, exemplo de hombridade e força de vontade, primeiro Bacharel de minha casa;

à toda a família do meu tio Mazinho, que me ajudou financeiramente nos primeiros semestres, além de toda a confiança que sempre me passou;

aos professores César Soares, Cristiane Leal e Ambrósio Elias; que me ajudaram desde o ensino médio, acreditando que eu poderia chegar onde cheguei;

à Professora Dr<sup>a</sup> Márcia Pontieri e à Bruna Pontieri, pela ajuda na minha caminhada acadêmica;

à minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Andrea Ferreira e ao professor Dr Giovanilton Ferreira, pela ajuda e direção;

ao amigo e colega de curso, Thiago Marinho, sem o qual não teria conseguido finalizar este trabalho;

e a todos os meus professores, que bons ou nem tanto, me mostraram o caminho do conhecimento e pavimentaram minha chegada até aqui.

“Quando as coisas têm que ser, as  
coisas são, como elas são, quando têm que ser.”  
(Academia da Berlinda).



## Resumo

Uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos compõem a atmosfera da Terra. Estes compostos são denominados poluentes atmosféricos quando apresentam níveis de concentração que os tornem nocivos à saúde humana e danosos aos ecossistemas. As emissões atmosféricas provenientes da queima do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, necessária para fabricação de açúcar e álcool, podem causar amplo impacto atmosférico. Elas são uma fonte importante de gases-traços, dentre os quais os óxidos nítricos, que fazem parte do ciclo oxidante fotoquímico da atmosfera. O principal tipo de combustão de biomassa na agroindústria é a do bagaço de cana-de-açúcar, nas fornalhas para geração de vapor. A complexidade e sazonalidade da composição atmosférica exige que se desenvolvam modelos diferenciados, considerando todas as suas particularidades, sendo indispensável quantificar os compostos presentes, suas fontes de emissão e formação. O mecanismo térmico, Fenimore, intermediado por  $\text{N}_2\text{O}$  e o mecanismo NNH, que são modelos de geração de  $\text{NO}_x$  em processos de combustão, não se mostram adequados para explicar as emissões provenientes de queimas que se processam a baixas temperaturas. O mecanismo do nitrogênio contido no combustível surge como alternativa a esta lacuna, mas esbarra na complexidade das dezenas de reações envolvidas. Uma proposta simplificadora, baseada na avaliação da taxa global de formação de NO a partir de um intermediário principal (HCN ou  $\text{NH}_3$ ), foi proposta por De Soete (1974), e se encontra como alternativa plausível para criação de um modelo computacional que se adeque às características do sistema. A aplicação do modelo ao software MATLAB® soluciona, a partir da resolução de uma Runge-Kutta de 4ª ordem, um sistema de três equações diferenciais ordinárias. A temperatura, a fração molar de gás oxigênio e o composto intermediário exibem forte influência no modelo, sendo a temperatura e o composto intermediário, as variáveis principais a serem controladas.

**Palavras-Chave:**  $\text{NO}_x$ , combustão, biomassa, bagaço de cana-de-açúcar, modelagem, poluentes.

## **Abstract**

An infinity of organic and inorganic particles compound the Earth's atmosphere. These compounds are called atmospheric pollutants when they have levels of concentration that render them harmful to human health and to ecosystems. Atmospheric emissions from the burning of bagasse and sugarcane straw, which is necessary for the manufacture of sugar and alcohol, can cause an extensive atmospheric impact. They are an important source of trace gases, among them nitric oxides, which are part of the photochemical oxidation cycle of the atmosphere. The main type of biomass combustion in the agribusiness is that of sugarcane bagasse, in the furnaces for steam generation. The complexity and seasonality of the atmospheric composition requires the development of differentiated models, considering all their particularities, being indispensable to quantify the present compounds, their sources of emission and formation. The thermal mechanism, Fenimore, intermediated by  $\text{N}_2\text{O}$  and the NNH mechanism, which are  $\text{NO}_x$  generation models in combustion processes, are not adequate to explain emissions from low temperature burn. The mechanism of nitrogen contained in the fuel emerges as an alternative to this gap, but it find the complexity of dozens of reactions involved. A simplifying proposal, based on the evaluation of the overall rate of NO formation from a main intermediary (HCN or  $\text{NH}_3$ ), was proposed by De Soete (1974), and is a plausible alternative for the creation of a computational model that is suitable characteristics of the system. The application of the model to the software MATLAB® solves, from the resolution of a Runge-Kutta of 4th order, a system of three ordinary differential equations. The temperature, the mole fraction of oxygen gas and the intermediate compound shows strong influence on the model, being the temperature and the intermediate factor, as main variable to be controlled.

**Keyword:**  $\text{NO}_x$ , combustion, biomass, sugarcane bagasse, modeling, pollutants.

## Lista de figuras

FIGURA 1 – OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL EM 2016. DEMONSTRAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS DIFERENTES FONTES. ....	21
FIGURA 2 - ESQUEMA GLOBAL DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE NO E N <sub>2</sub> A PARTIR DO NITROGÊNIO DO COMBUSTÍVEL.....	33
FIGURA 3 – CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 800° C E 1 ATM. ....	37
FIGURA 4 – CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 1000° C E 1 ATM. ....	38
FIGURA 5 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 1300° C E 1 ATM. ....	38
FIGURA 6 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH <sub>3</sub> ), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 800° C E 1 ATM.....	40
FIGURA 7 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH <sub>3</sub> ), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 1000° C E 1 ATM.....	40
FIGURA 8 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH <sub>3</sub> ), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ) A 1300° C E 1 ATM.....	41

## Lista de Tabelas

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DA ATMOSFERA TERRESTRE.....	13
TABELA 2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E PRINCIPAIS PROPRIEDADES.....	16
TABELA 3 - PADRÕES NACIONAIS DE QUALIDADE DO AR - RESOLUÇÃO CONAMA DE 28/06/90.	17
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DA OIE DE 2015 E 2016. CONTRIBUIÇÃO POR FONTE (EM TEP), VARIAÇÃO PERCENTUAL E IMPACTO PERCENTUAL, POR FONTE, NO BIÊNIO 2015/2016.....	20
TABELA 5 - POTÊNCIA INSTALADA DA MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA DISTRIBUÍDA ENTRE CGHS, PCHS E UHS. VALORES DADOS EM KW. ....	21
TABELA 6 - CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES TÉRMICAS ESPECÍFICAS NA POTÊNCIA INSTALADA DA MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA. VALORES DADOS EM KW. ....	22
TABELA 7 - CONTRIBUIÇÃO INDIVIDUAL, COM NÚMERO DE USINAS, DAS FONTES QUE FORMAM O BLOCO AGROINDÚSTRIAS. VALORES DADOS EM KW.....	22
TABELA 8 - MATRIZ ENERGÉTICA ESTADUNIDENSE, IMPACTO INDIVIDUAL EM BILHÕES DE WH E EM PERCENTUAL. ....	23
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO IMEDIATA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEUS RESPECTIVOS PERCENTUAIS EM MASSA.....	28
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEUS RESPECTIVOS PERCENTUAIS EM MASSA. ....	29
TABELA 11 – DEPENDÊNCIA DE MODELO PARA COM A CONCENTRAÇÃO DE O <sub>2</sub> .....	34
TABELA 12 – CONDIÇÕES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO EM TODAS AS TEMPERATURAS COM HCN COMO INTERMEDIÁRIO.....	36
TABELA 13 – CONDIÇÕES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO EM TODAS AS TEMPERATURAS COM NH <sub>3</sub> COMO INTERMEDIÁRIO.....	36
TABELA 14 – FRAÇÕES MOLARES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: HCN .	39
TABELA 15 – CONCENTRAÇÕES (EM MASSA) DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: HCN .....	39
TABELA 16 – FRAÇÕES MOLARES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: NH <sub>3</sub> ...	41
TABELA 17 – CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: NH <sub>3</sub> .....	42

# 1 Introdução

## 1.1 Atmosfera – definição e composição

Chama-se atmosfera terrestre a camada formada por radiação, gases e material particulado que envolve o Planeta Terra, estendendo-se por centenas de quilômetros. Os limites inferiores da atmosfera são as superfícies da crosta terrestre e dos oceanos. Os seus limites superiores, entretanto, não são tão bem definidos, haja vista que, com o aumento da altitude, a atmosfera vai se tornando cada vez mais rarefeita em sua constituição material, até que ela se confunda com o espaço interplanetário (DIAS; ANDRADE-NETO; MILTÃO, 2007).

Ainda segundo Dias et al (2007), o fato de que componentes materiais que não fazem naturalmente parte de sua composição, podem, eventualmente, ser introduzidos na atmosfera, constitui mais um fator complicador na determinação da sua composição. Compostos deste tipo podem ter origem em processos naturais, a exemplo de erupções vulcânicas, ou por processos resultantes de atividades humanas, isto é, antropogênicas.

Quando se fala em composição material atmosférica, para o ar limpo e seco, os elementos mais importantes que a compõem são os listados na Tabela 1.

**TABELA 1 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DA ATMOSFERA TERRESTRE.**

Componente	Concentração por volume (%)
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	78,09
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	20,95
Argônio (Ar)	0,93
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	0,035
Neônio (Ne)	1,8 x 10 <sup>-3</sup>
Hélio (He)	5,54 x 10 <sup>-4</sup>
Metano (CH <sub>4</sub> )	1,7 x 10 <sup>-4</sup>
Criptônio (Kr)	1,0 x 10 <sup>-4</sup>
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	5,0 x 10 <sup>-5</sup>
Xenônio (Xe)	8,0 x 10 <sup>-6</sup>
Ozônio (O <sub>3</sub> )	1,0 x 10 <sup>-6</sup>

Fonte: Dias, Andrade-Neto e Miltão, 2007.

Observa-se que o nitrogênio (78%) e o oxigênio (21%) somam, juntos, quase 99% do volume do ar. Ambos são, muitas vezes, considerados como os únicos componentes presentes nos cálculos estequiométricos em questão. Entretanto, um conjunto de outros gases, apesar de apresentarem participação relativa bastante reduzida, desempenham um papel fundamental nos

processos atmosféricos. Assim, o dióxido de carbono, o ozônio e o vapor d'água, mesmo que encontrados em pequenas concentrações, se mostram fundamentais em fenômenos meteorológicos e manutenção da vida (DIAS; ANDRADE-NETO; MILTÃO, 2007).

## 1.2 Poluentes atmosféricos

De uma forma geral e, para além do ar limpo e seco, uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos, na forma de gases, líquidos e partículas sólidas, compõem a atmosfera da Terra. Estes compostos são denominados poluentes atmosféricos quando apresentam níveis de concentração tais que os tornem impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde humana, danosos aos materiais e aos processos naturais do ecossistema (CETESB, 2016).

A dinâmica da atmosfera é bastante complexa e a concentração dos poluentes depende de diversos fatores, como fluxo de emissão, transformação física (gás-partícula), reações químicas, processos de transporte, topografia da região e condições meteorológicas tais como dispersão, inversão térmica, ventos, precipitação, entre outras.

Os poluentes podem ser denominados como primários, quando são provenientes diretamente de uma fonte de emissão; e secundários, quando são formados na atmosfera através de reações entre poluentes primários e seus constituintes naturais (CETESB, 2016).

Os poluentes primários podem ser emitidos por fontes naturais tais como vegetação, solo, vulcões, águas naturais, combustão de biomassa; fontes antropogênicas móveis, como carros, navios, aviões; ou fontes estacionárias, como indústrias, queimadas, etc. Fontes naturais contribuem de forma substancial para a presença de vários compostos orgânicos na atmosfera, porém em atmosfera urbana estas não parecem ser as fontes predominantes.

Em grandes centros urbanos as fontes antropogênicas são as principais responsáveis pela origem destes poluentes. Emissão veicular é considerada a fonte antropogênica de maior impacto na poluição da atmosfera urbana. Os veículos são os grandes emissores de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos (HC), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados (LENZI e FAVERO, 2009).

Os HPAs e seus derivados são carcinogênicos e mutagênicos, os NO<sub>x</sub> irritam os alvéolos dos pulmões e, na presença de hidrocarbonetos, em condições climáticas favoráveis, incidência de luz solar e inversão térmica, podem gerar o smog fotoquímico; o CO diminui a capacidade de oxigenação do sangue, podendo causar a morte por asfixia (LENZI e FAVERO, 2009).

### 1.2.1 Material Particulado Atmosférico (MPA)

Partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar compõem o MPA. Estas partículas possuem diâmetro que varia entre  $0,002\mu\text{m}$  e  $100\mu\text{m}$ . As composições médias das partículas na atmosfera variam com o tamanho, tempo e localização, além de variarem individualmente em sua composição, independentemente do tamanho, refletindo os diversos processos e origens na atmosfera (DA ROCHA, 2003).

As partículas grossas são produzidas por processos mecânicos e geralmente são removidas da atmosfera por sedimentação. Em sua composição elementar, predominam compostos inorgânicos derivados do solo e da névoa marinha, além de compostos biológicos tais como pólen, esporos e insetos (CANÇADO, 2003).

Partículas finas são preferencialmente emitidas por processos de combustão e compostas por material carbonáceo, metais, compostos orgânicos, íons nitrato, sulfato e amoníaco (ARBEX, 2001).

O material particulado é encontrado em elevadas concentrações quando há queima de biomassa. Segundo a agência responsável pela proteção ambiental dos EUA, “U.S. Environmental Protection Agency”, o maior percentual do MPA produzido por combustão é de partículas com diâmetro menor que  $2,5\mu\text{m}$ , perfazendo 90% do total (USEPA 1998).

Com a Revolução Industrial, a partir do final do século XIX, início do século XX, a utilização de carvão mineral como combustível nos processos de combustão foi intensificada, tornando inadequada a qualidade do ar de várias cidades europeias e americanas. A poluição atmosférica provocada pelo uso do carvão mineral causou episódios tais como o “fog” londrino em 1873, o caso no vale de Meuse na Bélgica em 1930, a névoa em Manchester, Inglaterra em 1931, inversão térmica em Donora, no vale do rio Monongahela na Pensilvânia, Estados Unidos em 1948, inversão térmica em Londres em 1952; todos eles causando um grande número de mortes e aumento de problemas respiratórios e cardíacos. Estes episódios despertaram a atenção das autoridades e pesquisadores, que passaram a estudar esses fenômenos na tentativa de identificar os agentes responsáveis e estabelecer controle sobre a emissão desses agentes poluidores do ar (CANÇADO, 2003).

### 1.2.2 Óxidos de Nitrogênio

De acordo com a eCycle (s.d.), o nitrogênio é um elemento extremamente importante para a existência da vida na Terra, uma vez que está presente na formação das proteínas e das bases nitrogenadas que compõem ácidos nucleicos, o DNA e o RNA das diversas formas de vida existentes na Terra. Destaca-se também sua participação no ciclo biogeoquímico mais

estudado (o ciclo do nitrogênio), no qual o N<sub>2</sub> atmosférico é fixado por bactérias na síntese de espécies químicas diferentes, sendo absorvidas por plantas e posteriormente, por animais, no decorrer do ciclo da cadeia alimentar.

Apesar desta notável importância, existem gases com nitrogênio em sua composição que se mostram extremamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

O grupo dos chamados óxidos de nitrogênio é formado por oito compostos que apresentam diferentes conformações na ligação nitrogênio/oxigênio, como apresentado na Tabela 2:

**TABELA 2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E PRINCIPAIS PROPRIEDADES**

Fórmula	Nome	EO*	Cor	Estado físico**	Características***
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso	1+	Incolor	Gás	Um pouco reativo
NO	Óxido nítrico	2+	Incolor	Gás	Moderadamente reativo
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de dinitrogênio	3+	Azul-escuro	Líquido <sup>a</sup>	Dissociado como gás
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio	4+	Marron	Gás	Um pouco reativo
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Teróxido de dinitrogênio	4+	Incolor	Líquido <sup>b</sup>	Dissociado como NO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de dinitrogênio	5+	Incolor	Sólido <sup>c</sup>	Instável como gás
NO <sub>3</sub>	Trióxido de nitrogênio	6+	nc	Nc	Muito instável e reativo
N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Hexaóxido de dinitrogênio	6+	Nc	Nc	Muito instável e reativo

Fonte: Lenzi e Favero, 2009.

\*EO – Estado de oxidação no N. \*\*Fonte: Cotton et al., 1999; Durrant e Durrant, 1970. \*\*\*Fonte: Cotton et al., 1990. a – decompõem-se a 3,5°C. b – ponto de ebulição 21,15°C – ponto de fusão 30°C e decompõem-se a 47°C. nc – não caracterizado.

Dentre eles, apenas dois são poluentes primários de relevância considerada nos estudos de poluição atmosférica: o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e o óxido nítrico (NO), conhecido também como monóxido de nitrogênio. Juntos, esses dois compostos são considerados as moléculas mais importantes da química da atmosfera. Alguns autores também incluem nessa lista o N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) que, na troposfera (camada mais próxima à superfície terrestre), atua como gás de efeito estufa (LENZI e FAVERO, 2009), devido a sua pouca reatividade e alta capacidade de retenção de calor (300 vezes maior em relação ao CO<sub>2</sub>) (CABRAL, s.d.). Em função de sua baixa reatividade o tempo de vida na troposfera é bastante longo. Uma vez transportado para a estratosfera, sofre uma série de reações, fotoquímicas e químicas, que resultam na degradação do ozônio (LENZI e FAVERO, 2009).



### 1.2.3 Padrões de Qualidade do Ar

Em 1970, a USEPA estabeleceu os padrões de qualidade do ar. As concentrações dos poluentes de ozônio ( $O_3$ ), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), monóxido de carbono (CO) e MPA maior ou igual a  $10\mu m$  ( $PM_{10}$ ) passaram então, a ser monitoradas como indicadores de qualidade do ar. No Brasil, em 1976 o Governo do Estado de São Paulo, através do Decreto Estadual nº8468, regulamentou alguns padrões de qualidade do ar. Em 28/06/1990, esses padrões foram ampliados em âmbito nacional e transformados em resolução pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 003/1990. Essa resolução estabelece dois tipos de padrões de qualidade de ar (BRASIL, 1990):

- Padrões primários: são concentrações que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população exposta.
- Padrões secundários: são concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população humana, da fauna, da flora e do meio ambiente em geral.

A resolução também define que, a curto e médio prazo, os padrões primários devem ser os desejados e, em longo prazo, os padrões secundários devem ser objetivados (BRASIL, 1990). Os compostos utilizados como indicadores e controlados pela resolução são: Partículas totais em suspensão (partículas menores que  $100\mu m$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), monóxido de carbono (CO), ozônio ( $O_3$ ), fumaça (fuligem), partículas inaláveis ( $PM_{10}$ ) e dióxido de Nitrogênio ( $NO_2$ ) e estão demonstrados na (Tabela 3).

**TABELA 3 - PADRÕES NACIONAIS DE QUALIDADE DO AR - RESOLUÇÃO CONAMA DE 28/06/90**

Poluentes	Padrão primário ( $\mu g/m^3$ )	Padrão secundário ( $\mu g/m^3$ )	Amostragem
$O_3$	160	160	1 hora <sup>(1)</sup>
CO	10000 (9ppm)	10000 (9ppm)	8 horas <sup>(1)</sup>
$SO_2$	80	40	MAA <sup>(2)</sup>
Fumaça	150	100	24 horas <sup>(1)</sup>
	60	40	MAA <sup>(2)</sup>
Partículas Totais em Suspensão	240	150	24 horas <sup>(1)</sup>
(TSP)	80	60	MGA <sup>(3)</sup>
$NO_2$	320	190	1 hora <sup>(1)</sup>
	100	100	MAA <sup>(2)</sup>
$PM_{10}$	150	150	24 horas <sup>(1)</sup>
	50	50	MAA <sup>(2)</sup>

Fonte: BRASIL (1990).

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano, (2) Média Aritmética Anual, (3) Média Geométrica Anual

#### 1.2.4 Impactos à saúde humana

- Material Particulado

Estudos têm demonstrado que o material particulado presente na atmosfera é responsável por vários efeitos deletérios sobre a saúde humana, incluindo aumento das consultas de emergência por patologias respiratórias (CARMO et al., 2010; SILVA A. M. C. et al., 2010; BUENO, et al., 2010), exacerbação de asma e pneumonia em crianças (CÉSAR et al. 2016), das internações hospitalares por patologias respiratórias (BRAGA et al, 2007; AMÂNCIO e NASCIMENTO, 2012), aumento da mortalidade (BORJA-ABURTO, et al., 1997) e doenças respiratórias de idosos (MARTINS, et al., 2001).

O mecanismo pelo qual o material particulado produz lesões teciduais no sistema respiratório ainda não está totalmente explicado. Estudo realizado em animais mostrou que o material particulado apresenta citotoxicidade in vitro e diminui as defesas contra infecções (CANÇADO, 2003). Segundo Cançado (2003), apesar da introdução de padrões de qualidade de ar com redução geral dos níveis de poluentes nos últimos anos, estudos têm sugerido que, mesmo com os poluentes abaixo dos níveis preconizados, observam-se efeitos deletérios sobre a saúde humana. Esses estudos confirmam a dificuldade em se estabelecer padrões de qualidade de ar adequados para a proteção da população, especialmente para os indivíduos mais suscetíveis, como os portadores de doença prévia.

A procura do conhecimento das alterações atmosféricas com o intuito de auxiliar a resolução de problemas de saúde causados pelos poluentes está relacionada com o estudo dos mesmos, realizando medidas químicas qualitativas e quantitativas e relacionando-as com os costumes de uma dada região, inter-relação dos componentes atmosféricos, reações secundárias que ocorrem na atmosfera, dentre outros fatores.

- Óxidos de nitrogênio

No tocante aos danos ao meio ambiente, a redução da permeabilidade das membranas celulares causada pelos óxidos de nitrogênio impede as trocas gasosas das folhas e prejudica a realização da fotossíntese. Os NO<sub>x</sub> são lipossolúveis e, por isso, podem provocar no ser humano edemas pulmonares, penetrando nos alvéolos ou, podendo levar morte por asfixia (ECYCLE, s.d.).

### Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ )

É um gás extremamente tóxico e irritante que, quando em contato com o corpo humano, acarreta ardências nos olhos, nariz e mucosas, pois reage com a pele exposta ao ar, provocando lesões celulares e das vias respiratórias, desde o nariz até os alvéolos pulmonares. Em casos mais graves, pode causar hemorragias, insuficiência respiratória ou até a morte.

Segundo Castro et al (2009), em estudo realizado no Rio de Janeiro sobre os impactos da poluição do ar na função respiratória de estudantes, o  $\text{NO}_2$  apresentou-se como um dos gases que, mesmo em níveis aceitáveis, tinha relação com a diminuição da função respiratória das crianças estudadas.

Além de participar de reações acidulantes, provocando a chuva ácida pela formação do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), o  $\text{NO}_2$  também impacta a partir da participação na formação do smog fotoquímico.

### Óxido nítrico ( $\text{NO}$ )

Trata-se de um gás tóxico incolor. O óxido nítrico oxida-se na atmosfera, logo após sua formação, gerando o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ).

Assim como  $\text{N}_2\text{O}$ , ele contribui para a degradação da camada de ozônio.

Na troposfera, é formado a partir da reação do  $\text{N}_2\text{O}$  com um fóton de comprimento de onda menor que 421nm. Já na estratosfera, resulta de uma série de reações fotoquímicas e químicas que degradam o  $\text{N}_2\text{O}$  em  $\text{NO}$ , culminando com a reação deste com o ozônio (LENZI e FAVERO, 2009).

O ozônio, o óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) e o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) se relacionam dentro deste balanço de reações nas quais são formados e consumidos mutuamente. Porém, as constantes emissões industriais e outros processos de combustão interferem neste equilíbrio, fazendo com que essas reações produzam uma quantidade de ozônio troposférico bem maior do que a que o planeta seria capaz de degradar naturalmente (ECYCLE, s.d.).

## 2 Justificativa

### 2.1 Aspectos Estruturais – Matriz Energética

#### 2.1.1 Matriz energética Brasileira.

De acordo com o documento Resenha Energética Brasileira, relatório da Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético do Ministério de Minas e Energia, a soma do

consumo final de energia, das perdas na distribuição e armazenagem e das perdas nos processos de transformação recebe a denominação de Oferta Interna de Energia – OIE (BRASIL, 2017).

No Brasil, a OIE, no ano de 2016, alcançou o valor de 288,3 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo), ou Mtep. Apesar de este valor representar uma retração de 3,8% em relação a 2015, equivale a 2,07% da energia mundial (BRASIL, 2017). A Tabela 4 apresenta a composição da OIE do biênio 2015/2016, na qual se destaca aumento suave na participação das fontes renováveis, ainda que como resultado da forte retração das não renováveis (-7,3%). O conjunto denominado “Outras Renováveis” (eólica, biodiesel, lixo e outros resíduos de biomassa), que apresentaram crescimento de 10,1% (14,8% em 2015 e 19,5% em 2014), e a hidráulica (7%), sustentaram o aumento relativo das renováveis (BRASIL, 2017)

**TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DA OIE DE 2015 E 2016. CONTRIBUIÇÃO POR FONTE (EM TEP), VARIACÃO PERCENTUAL E IMPACTO PERCENTUAL, POR FONTE, NO BIÊNIO 2015/2016.**

VARIAÇÃO PERCENTUAL E IMPACTO PERCENTUAL, POR FONTE, NO BIÊNIO 2015/2016.

Especificação	mil tep		Variação	Percentual Estrutural (%)	
	2015	2016	percentual (%)	2015	2016
Não-renovável					
Petróleo e derivados	111.626	105.354	-5,6	37,3	36,5
Gás natural	40.971	35.569	-13,2	13,7	12,3
Carvão mineral e derivados	17.625	15.920	-9,7	5,9	5,5
Urânio (U308) e derivados	3.855	4.211	9,2	1,3	1,5
Outras não renováveis (*)	1.826	1.921	5,2	0,6	0,7
<b>Total</b>	<b>175.903</b>	<b>162.975</b>	<b>-7,3</b>	<b>58,7</b>	<b>56,5</b>
Renovável					
Hidráulica e eletricidade	33.897	36.265	7,0	11,3	12,6
Lenha e carvão vegetal	24.900	23.095	-7,2	8,3	8,0
Derivados de cana-de-açúcar	50.648	50.318	-0,7	16,9	17,5
Outras renováveis	14.223	15.667	10,2	4,7	5,4
<b>Total</b>	<b>123.668</b>	<b>125.345</b>	<b>1,4</b>	<b>41,3</b>	<b>43,5</b>
<b>Total</b>	<b>299.570</b>	<b>288.319</b>	<b>-3,8</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>
dos quais fósseis:	172.047	158.763	-7,7	57,4	55,1

Fonte: BRASIL (2017).

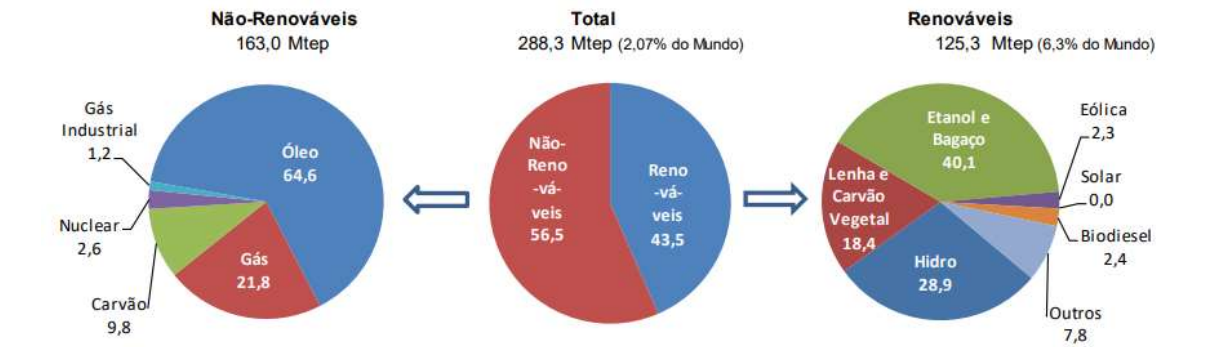
(\*) Gás industrial de alto forno, aciaria, coqueria, enxofre e de refinaria.

A oferta hidráulica contornou perdas de 3,2% em 2015 e de 5,6% em 2014. No conjunto denominado “Lenha e Carvão Vegetal”, onde houve retração de 7,2% (-1,7% em 2015), a utilização de carvão vegetal na produção de ferro-gusa, com baixa de 16,7%, representou o maior impacto relativa. Neste contexto, as fontes renováveis mostraram suave

crescimento em participação, passando a impactar com 43,5% OIE de 2016, ante os 41,3% verificados em 2015 (BRASIL, 2017).

Os dados da Tabela 4 estão ilustrados na Figura 1:

**FIGURA 1 – OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL EM 2016. DEMONSTRAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS DIFERENTES FONTES.**



Fonte: BRASIL (2017).

### 2.1.2 Matriz elétrica brasileira

A maior parte da energia elétrica consumida no Brasil tem procedência de empreendimentos hidrelétricos. De acordo com o Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a junção de Centrais Geradoras Hidrelétricas (CGHs), Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCHs) e Usinas Hidrelétricas (UHEs) correspondem a quase 61% de toda a capacidade instalada do País, hoje em cerca de 167 mil megawatts (MW) (BRASIL, 2018a).

Estas informações estão elencadas abaixo, na Tabela 5:

**TABELA 5 - POTÊNCIA INSTALADA DA MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA DISTRIBUÍDA ENTRE CGHS, PCHS E UHES. VALORES DADOS EM KW.**

Potência Instalada (KW)	Tipo	Quantidade	Potência Fiscalizada (kW)	Impacto Percentual (%)
166976741	CGH	672	637.027	0,381506428
	PCH	428	5.040.883	3,018913275
	UHE	220	95.619.468	57,2651421
	Total	1320	101.297.378	60,6655618

Fonte: BRASIL (2018a).

A segunda maior fonte de geração de energia elétrica do País é a térmica, responsável por cerca de 26% da capacidade instalada. A ANEEL (BRASIL, 2018b) também apresenta participação percentual por fonte. Estes dados estão demonstrados na Tabela 6:

**TABELA 6 - CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES TÉRMICAS ESPECÍFICAS NA POTÊNCIA INSTALADA DA MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA. VALORES DADOS EM KW.**

Tipo	Fonte	Potência Instalada (KW)
Biomassa	Agroindústrias	11.309.116
	Biocombustíveis Líquidos	4.670
	Floresta	3.149.175
	Resíduos Animais	4.481
	Resíduos Humanos	131.551
Fóssil	Carvão Mineral	3.727.470
	Gás Natural	12.993.699
	Outros Fósseis	147.300
	Petróleo	10.123.346
Nuclear	Uranio	1990000
	Total	43.580.808
	Capacidade Instalada (KW)	166.976.741
Impacto Percentual		26,09992729

Fonte: BRASIL (2018b).

A fonte “Agroindústrias” reúne consigo a geração elétrica proveniente dos processos de combustão de Bagaço de Cana de Açúcar, Biogás-AGR, Capim Elefante e Casca de Arroz, com a contribuição individual de cada um destes itens registradas na Tabela 7:

**TABELA 7 - CONTRIBUIÇÃO INDIVIDUAL, COM NÚMERO DE USINAS, DAS FONTES QUE FORMAM O BLOCO AGROINDÚSTRIAS. VALORES DADOS EM KW.**

Agroindústrias	Individual	Nº de Usinas	Potência Instalada (KW)
	Bagaço de Cana de Açúcar	403	11.231.135
	Biogás-AGR	2	948
	Capim Elefante	2	31.700
	Casca de Arroz	12	45.333

Fonte: BRASIL (2018b).

Apesar de corresponderem a uma parcela menor, se comparada à contribuição da geração hidrelétrica, as fontes térmicas de geração de energia têm impacto significativo, com destaque, dentro das matérias primas utilizadas pela agroindústria, à utilização do Bagaço de Cana de Cana de Açúcar, processo que será analisado com mais detalhe.

### 2.1.3 Matriz energética e elétrica dos Estados Unidos

Em contraste com a matriz energética brasileira, onde predomina a geração hídrica de energia elétrica, Turns (2013) lembra que, em 2007, aproximadamente 85% da energia consumida nos Estados Unidos foi gerada em processos de combustão. Em 2006, a capacidade instalada de geração e hidrelétrica e nuclear somavam apenas 32,7% da capacidade instalada, em contraste com a queima de carvão mineral, que correspondia com mais da metade do total, como mostra na Tabela 8 (TURNS, 2013).

**TABELA 8 - MATRIZ ENERGÉTICA ESTADUNIDENSE, IMPACTO INDIVIDUAL EM BILHÕES DE WH E EM PERCENTUAL.**

Fonte	Geração (Bilhões de Wh)	(%)
Carvão Mineral	1990,9	48,98145
Petróleo	64,4	1,584412
Gás Natural	813	20,00197
Outros Gases Combustíveis	16,1	0,396103
Nuclear	787,2	19,36722
Hidrelétrica	289,2	7,115091
Outras Renováveis	96,4	2,371697
Bombeamento para reservatório hidrelétrico	-6,6	-0,16238
Outras	14	0,344437
Total	4064,6	100

Fonte: Turns (2013).

Com base nessas informações fica fácil perceber a importância e o impacto dos processos de combustão na vida diária e, de um modo mais amplo na economia nacional e mundial.

Além da utilização de processos de combustão na produção de energia elétrica para o consumo residencial ou industrial; os sistemas de combustão dominam quase que totalmente os transportes, que funcionam predominantemente a partir de motores de combustão interna.

## 3 Objetivos

### 3.1 Objetivos gerais

Implementar um modelo computacional no software MATLAB® para mapear o comportamento cinético da reação de combustão do bagaço de cana-de-açúcar, atuando como formador de monóxido de nitrogênio (NO).

### 3.2 Objetivos específicos

Analisar os efeitos:

- Da temperatura;
- Da concentração de oxigênio e
- Da presença do intermediário formador de NO na cinética da reação e nas concentrações finais de cada espécie em equilíbrio.

## 4 Revisão bibliográfica

### 4.1 Combustão

O dicionário Webster (apud Turns, 2013) define a combustão como:

“A oxidação rápida gerando calor, ou ambos, calor e luz; também, a oxidação lenta acompanhada por pequena liberação de calor e sem emissão de luz.” (TURNNS, 2013, p. 9).

Para o propósito do estudo da combustão de biomassa em reatores, que objetiva a geração de energia para realização de trabalho, a primeira parte da definição (a rápida oxidação) concentra o grande interesse industrial e de engenharia na manipulação dos processos de combustão: converter a energia armazenada em ligações químicas em energia térmica, podendo ser utilizada de várias formas (TURNNS, 2013).

Em termos técnicos a combustão é um fenômeno complexo que depende de vários fatores (combustível, mistura ar-combustível, temperatura, etc...). Para a reação acontecer é preciso misturar combustível com o comburente, normalmente ar, e inflamar a mistura. “A inflamação de uma mistura pode ocorrer por inflamação forçada (centelha corpo incandescente) ou por auto inflamação (devido a temperatura alta em um local na câmara de combustão)” (VLASSOV, 2008, p. 42)

A combustão pode ocorrer em dois modos: com chama ou sem chama. As chamas, por sua vez, classificam-se como pré-misturadas ou não pré-misturadas (de difusão) (TURNNS, 2013).

A combustão com chama se caracteriza por se concentrar em uma região do espaço onde observamos uma zona fina com uma intensa ocorrência de reações químicas propagando-se pela mistura combustível-comburente ainda não reagida. Esta fina zona de reação é o que se denomina “chama”.



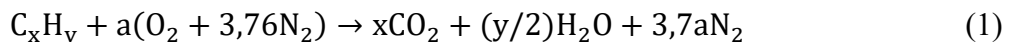
A combustão sem chama, por sua vez, ocorre quando, sob determinadas condições, reações de oxidação rápidas se desenvolvem em diversos pontos da mistura combustível-comburente sem que haja uma região definida que se possa denominar “chama” (LIMA, s.d.)

A divisão das duas classes de chamas (pré-misturadas e não pré-misturadas) é definida pelo estado de mistura dos reagentes. Em uma chama pré-misturada, o combustível e o comburente estão previamente misturados em nível molecular antes que as reações químicas se manifestem. O motor a combustão interna de ignição por centelha é um exemplo de processo com chama pré-misturada. Em uma chama não pré-misturada, os reagentes estão inicialmente separados e a reação ocorre somente na interface de contato dentre o combustível e de oxidante (TURNS, 2013).

#### 4.1.1 Estequiometria da combustão

De acordo com Turns (2013), a quantidade estequiométrica de oxidante é exatamente a necessária para queimar completamente certa quantidade de combustível. Quando a quantidade de oxidante é maior que a estequiométrica, a mistura é classificada como pobre em combustível. Do contrário, classifica-se com rica em combustível uma mistura onde a quantidade de oxidante é menor que a estequiométrica.

A razão estequiométrica oxidante-combustível (ou ar-combustível) é determinada para a reação química em questão. Supondo que determinado combustível hidrocarboneto (dado pela fórmula química genérica  $C_xH_y$ ) reaja formando um conjunto ideal de produtos, a relação estequiométrica pode ser expressa como:



Onde  $a = x + y/4$

Assumindo, por simplicidade, que a composição do ar (comburente) é de 21% em  $O_2$  e 79% em  $N_2$ , de modo que, para cada mol de  $O_2$  no ar existem  $0,79/0,21 = 3,76$  mols de  $N_2$ , a razão estequiométrica ar-combustível pode ser definida como:

$$(A/F)_{\text{esteq}} = \left( \frac{m_{Ar}}{m_{\text{Combnt}}}_{\text{esteq}} \right) = 4,76a \times \left( \frac{M_{Ar}}{M_{\text{combnt}}} \right) \quad (2)$$

Onde  $m_{Ar}$ ,  $M_{Ar}$ ,  $m_{\text{Combnt}}$  e  $M_{\text{combnt}}$  são, respectivamente, as massas injetadas e molares do Ar (média) e do combustível.

Para avaliar a relação ar-combustível temos os seguintes parâmetros:

- Razão de equivalência ( $\Phi$ ):

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{esteq}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{esteq}}} \quad (3)$$

Onde, para  $\Phi > 1$ , a mistura é dita rica em combustível, para  $\Phi < 1$ , a mistura é dita pobre em combustível e, para  $\Phi = 1$ , a mistura é precisamente estequiométrica.

- Percentual de ar estequiométrico:

$$\% \text{ ar estequiométrico} = \frac{(A/F)}{(A/F)_{\text{esteq}}} \times 100\% = \frac{100\%}{\Phi} \quad (4)$$

Este parâmetro calcula, percentualmente, quão estequiométrica é a mistura.

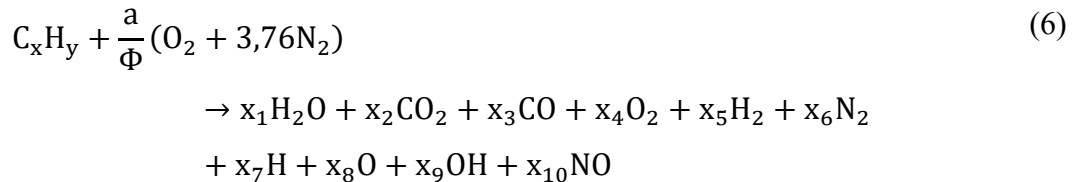
- Percentual de excesso de ar:

$$\% \text{ excesso de ar} = \frac{(1 - \Phi)}{\Phi} \times 100\% \quad (5)$$

De acordo com Raggi (2005), apesar da importância teórica da Equação 1, esta reação, estequiométrica, não ocorre na prática e os motivos são:

- Os combustíveis utilizados industrialmente ou mesmo em veículos não são hidrocarbonetos simples na forma  $C_xH_y$ ;
- As reações, em condições reais, não ocorrem estequiometricamente;
- As condições termodinâmicas para que ocorra esta reação não se reproduzem na natureza e variam no tempo ao longo da própria combustão.

Portanto, os três produtos na Equação 1 se transformam em dezenas de substâncias, incluindo o NO, conforme a equação abaixo escrita para os dez principais produtos (RAGGI, 2005):



## 4.2 Queima da cana-de-açúcar

### 4.2.1 Aspectos locais

No nordeste brasileiro, o Estado da Paraíba é o terceiro maior produtor de etanol, sendo significativa a importância econômica dessa produção para o Estado. A capacidade instalada de produção estadual de cana-de-açúcar é de 8 milhões de toneladas, sendo que, na safra de 2016, foram produzidas aproximadamente 5 milhões de toneladas (MELO et al., 2017).

No sul e sudeste, o prazo para a substituição da queima da cana-de-açúcar pela mecanização foi até 2017, porém, na Paraíba, apesar de algumas usinas já terem cerca de 50% da colheita mecanizada, o final da queima deverá se estender por mais uns 15 anos já que os produtores alegam que, além de causar o desemprego de cerca de 28 mil trabalhadores, a área

de plantio é bastante acidentada, impossibilitando a utilização de máquinas na colheita (MELO et al., 2016).

A cidade com maior produção de cana-de-açúcar no Estado é Santa Rita, seguida das cidades de Pedras de Fogos, Sapé e Rio Tinto, distantes 22,4; 57,4; 69,0 e 66,8 quilômetros respectivamente da cidade de João Pessoa. Sendo que, com exceção de Sapé, todas fazem parte da região metropolitana.

A atmosfera da cidade de João Pessoa é afetada por uma ampla emissão de poluentes antropogênicos, vindas da combustão de biomassa e também de fontes veiculares e industriais.

O principal tipo de combustão de biomassa encontrado na região é a combustão da palha de cana-de-açúcar que ocorre durante a colheita. No período que se estende de julho a fevereiro de cada ano, costuma-se queimar previamente a plantação para facilitar o corte manual das plantas, diminuindo o tempo para a finalização da colheita. Nesta época existe o risco de haver um aumento da contaminação atmosférica que pode levar a problemas respiratórios.

Apesar do problema atingir mais de 1 milhão de pessoas da região metropolitana de João Pessoa, não existem estudos sobre o real aumento destes contaminantes e sua caracterização.

Como dito, o impacto da queima de cana-de-açúcar na agroindústria é determinante, uma vez que este processo é responsável, em todo o Brasil, por uma capacidade de produção de 11,2 milhões de KW, liderando a potência instalada do segmento. Porém, ainda que desempenhe inegável contribuição para a vida e economia, estes processos de combustão trazem, associados a si, uma série de problemas, dentre os mais sensíveis, a poluição ambiental.

#### 4.2.2 Queima de cana-de-açúcar e emissões poluentes

As emissões atmosféricas provenientes das queimadas de cana-de-açúcar, decorrentes das atividades industriais para fabricação de açúcar e álcool, podem causar um impacto atmosférico muito amplo. Elas são uma importante fonte de gases-traços na atmosfera tais como monóxido de carbono, metano e óxido nítrico, gases estes que fazem parte do ciclo oxidante fotoquímico da atmosfera como, por exemplo, o efeito estufa.

Embora tecnicamente considerada dentro da queima de restos de cultura, a queima da palha de cana-de-açúcar não está dentro estimativa de concentração de Gases de Efeito Estufa (GEE) porque o balanço final para o carbono é zero quando se produz álcool combustível e até mesmo negativo quando o produto final é açúcar (DA ROCHA, et al., 2003). Apesar da queimada da cana-de-açúcar não ser contabilizada no aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> atmosférico, outros gases produzidos podem vir a sê-lo. Dentre os gases que podem ser emitidos na queima da biomassa estão o monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), óxidos de nitrogênio

(NO<sub>x</sub>), sulfeto de carbonila (COS), cloreto de metila (CH<sub>3</sub>Cl) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (DA ROCHA, et al., 2003), sendo os óxidos de nitrogênio (especialmente NO e NO<sub>2</sub>), juntamente com o material particulado e os compostos de enxofre, os mais preocupantes (VERGNHANINI, 2016).

A comunidade científica tem se empenhado na busca de um melhor entendimento dos efeitos causados pela queima da biomassa. Alguns destes estudos têm procurado determinar principais constituintes da atmosfera, suas interações e relações com horários e épocas de maior emissão nas regiões de cultivo de cana-de-açúcar (DA ROCHA, et al., 2003).

A emissão de NO<sub>x</sub> em processos de combustão tem sido, nos últimos anos, objeto de pesquisas científicas em todo o mundo. Os estudos visavam inicialmente a identificação dos processos de formação e as relações com parâmetros termodinâmicos da chama. Posteriormente, as pesquisas se voltaram para o desenvolvimento de técnicas de abatimento e controle. O mote dessas pesquisas tem sido a fixação pelos órgãos ambientais de padrões de emissão de NO<sub>x</sub> cada vez mais restritivos (VERGNHANINI, 2016).

Em sistemas de combustão que utilizam combustíveis sólidos, principalmente biomassa, o nitrogênio presente no combustível é responsável por mais de 80% do total de NO<sub>x</sub> produzido (SILVA G. F. e FERREIRA, 2015).

Cortez, Lora e Gómez, 2009 (apud Silva G. F. e Ferreira, 2015), apresentam a composição imediata do bagaço de cana-de-açúcar como representada na Tabela 9:

**TABELA 9 - COMPOSIÇÃO IMEDIATA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEUS RESPECTIVOS PERCENTUAIS EM MASSA.**

Composição imediata	% em massa
Carbono fixo	14,0
Matéria volátil	76,6
Umidade	5,9
Cinzas	7,4

Fonte: Silva G. F. e Ferreira, 2015.

A composição elementar é dada por Lora e Gómez, 2009 (apud Silva G. F. e Ferreira, 2015), como mostra a Tabela 10:

**TABELA 10 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEUS RESPECTIVOS PERCENTUAIS EM MASSA.**

Composição elementar	% em massa
Carbono	45,15
Hidrogênio	5,35
Oxigênio	41,55
Nitrogênio	0,38
Enxofre	0,01
Cloro	0,03
Cinzas	7,4

Fonte: Silva G. F. e Ferreira, 2015.

A composição elementar do bagaço de cana-de-açúcar se mostra, especialmente importante na escolha e implementação do modelo de emissão de  $\text{NO}_x$  adequado.

#### 4.3 Combustão e formação de NO

Segundo Vergnhanini (2016), os principais óxidos de nitrogênio formados em processos de combustão são, o NO e, bem menor quantidade, o  $\text{NO}_2$ . Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1997) (apud Vergnhanini, 2016), afirma que, em processos convencionais de combustão, o  $\text{NO}_2$  formado está na faixa de 5 % do total. Portanto, para os objetivos desse texto, considerar-se-á que as emissões de  $\text{NO}_x$  pela combustão de bagaço de cana-de-açúcar se caracterizam totalmente em emissões de NO.

Quando uma reação química ocorre rapidamente as condições de equilíbrio logo são alcançadas. Estas condições dependem das constantes de controle da reação, cujos valores podem implicar em tempos curtos ou muito longos quando comparados com o tempo no qual as condições do sistema se alteram.

Este paradigma entre Cinética Química e Termodinâmica implica que, para um dado processo, ainda que as condições energéticas viabilizem o mesmo, as condições cinéticas podem exercer influência dominante, propiciando ou inviabilizando o fenômeno.

A cinética química tem papel crucial na determinação de qual processo atua na formação do NO.

De acordo com Turns (2013), nos processos de combustão nos quais os combustíveis não contem nitrogênio na sua composição elementar, o óxido nítrico é formado a partir de quatro mecanismos químicos que envolvem apenas o nitrogênio atmosférico, a saber: o térmico (ou mecanismo de Zeldovich), o Fenimore (ou mecanismo imediato), o mecanismo intermediado por  $\text{N}_2\text{O}$  e o mecanismo NNH.

- Mecanismo térmico

Durante a combustão, quando oxigênio e o nitrogênio reagem a altas temperaturas, esta reação é muito lenta, quando comparada com a taxa na qual variam as propriedades termodinâmicas no processo. A consequência disso é que a formação de NO durante uma combustão com essas características raramente alcança a concentração de equilíbrio. Um processo similar ocorre quando os produtos gasosos de combustão são resfriados: a decomposição de NO na reação inversa (retornando aos constituintes N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) é muito lenta, de modo que a soma final de NO se dá bem acima do valor de equilíbrio (RAGGI, 2005).

O mecanismo térmico, ou de Zeldovich, é dominante a altas temperaturas (superiores a 1527°C) num intervalo de razões de equivalência relativamente largo. E envolve o seguinte conjunto de reações químicas Martins e Ferreira (2010):



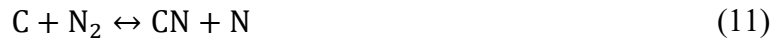
Assim, conforme Martins e Ferreira (2010) e Raggi (2005), Zeldovich concluiu que a taxa de formação de NO, bem mais lenta que a taxa das reações de combustão, se traduz no fato de que maioria do NO será formado após a combustão completa. Por isso o processo de formação de NO térmico pode ser desacoplado do processo de combustão, de modo que sua taxa de formação pode ser calculada assumindo que a reação de combustão já alcançou o equilíbrio.

- Mecanismo imediato ou de Fenimore

O NO no mecanismo imediato é formado muito mais rapidamente do que o NO térmico. Turns e Lovett (1989) compararam os tempos característicos para formação de cada um dos tipos, encontrando valores de 0.065ms para o primeiro e 148ms para o segundo.

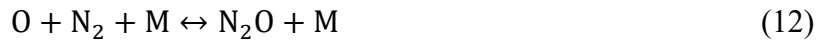
Em condições pobres em combustível, a formação de NO é dominada pelo superequilíbrio de O e OH, enquanto para condições de excesso de combustível o mecanismo de Fenimore é o dominante. A formação do NO pelo mecanismo de Fenimore é iniciada por ataques de radicais CH<sub>y</sub> (y = 0,1,2) em N<sub>2</sub>, formando espécies cianidas (MARTINS e FERREIRA, 2010).

Ignorando as etapas iniciadoras que formam os radicais CH, o mecanismo de Fenimore pode ser escrito como:



- Mecanismo intermediado por  $\text{N}_2\text{O}$

O mecanismo intermediado por  $\text{N}_2\text{O}$  desempenha um papel importante na produção de NO em zonas com misturas pobres em combustível ( $\Phi < 0,8$ ) e baixas temperaturas. As três principais etapas desse mecanismo são:



Onde M é um terceiro corpo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).

- Mecanismo NNH

De acordo com Turns (2013), o mecanismo NNH é o mais novo ator integrado às rotas conhecidas de formação de NO e as duas etapas principais do mesmo são:



Essa rota tem importância destacada na combustão de hidrogênio e para hidrocarbonetos com elevada razão entre átomos de carbono e de hidrogênio (TURNS, 2013).

Alguns combustíveis, entretanto, possuem nitrogênio em sua estrutura molecular, em especial a biomassa. O processo de formação do NO a partir desse nitrogênio é denominado nitrogênio do combustível, sendo considerado outro caminho de formação de  $\text{NO}_x$ .

- Mecanismo  $\text{NO}_x$  do combustível

Em contraste com os combustíveis livres de nitrogênio, segundo Turns (2013), na combustão de combustíveis com nitrogênio ligado quimicamente, o mesmo é rapidamente convertido para cianeto de hidrogênio, HCN, ou para amônia,  $\text{NH}_3$ . Martins e Ferreira (2013), mostram que a produção de átomos de nitrogênio na frente de chama a partir do mecanismo  $\text{NO}_x$  do combustível (por reações semelhantes às do mecanismo Fenimore) exige muito menos energia (temperaturas mais baixas) do que a formação de átomos de nitrogênio via reação do oxigênio com nitrogênio molecular. Deste modo a taxa de formação de NO a partir do nitrogênio do combustível, diferente do NO térmico, ocorre rapidamente, consequentemente, em escala de tempo comparável às das reações de combustão.

A partir da liberação do nitrogênio ligado à estrutura do combustível, especialmente os heterociclos nitrogenados (MARTINS e FERREIRA, 2013), e sua rápida conversão em HCN

e NH<sub>3</sub>. Turns (2013), sugere que as principais reações envolvidas no mecanismo NO<sub>x</sub> do combustível são as mesmas do mecanismo Fenimore, isto é:



Bachmaier et al, 1973 (apud Martins e Ferreira, 2013) sugere algumas rotas alternativas:

- Na reação do HCN em condições pobres em combustível:



- Na reação do HCN em condições ricas em combustível:



- Na reação das espécies aminas em condições pobres em combustível:



- Na reação das espécies aminas em condições ricas em combustível:



O fato é que há dezenas de possibilidades para as diversas condições de mistura combustível-comburente, natureza da chama, temperatura, etc. Miller e Bowman (1989), percorrem extensivamente sobre estas muitas possibilidades.

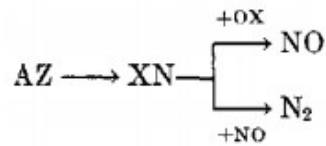
Levando em conta que a combustão do bagaço de cana se processa com temperaturas típicas de 1100°C, consideradas baixas se comparado às praticadas em processos que se adequam ao modelo térmico ou imediato, e se caracteriza por ser de um combustível vegetal, isto é, que contém nitrogênio, conclui-se que, para o caso de sua queima em caldeiras, o mecanismo predominante de formação do NO é aquele no qual o nitrogênio está ligado a estrutura química do combustível (PRIMO, 2005). Entretanto, como dito, as diversas cinéticas possíveis somadas a complexidade da modelagem das reações que produzem oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio atômicos, isto é, espécies extremamente reativas e, portanto, difíceis de quantificar em termos de concentração, se torna conveniente a implementação de um modelo que não dependa destas quantificações, de modo que não seja função dos compostos de difíceis estimativa, seja experimental ou matemática.



De Soete (1974) propôs um esquema geral para a formação do NO a partir do nitrogênio combustível. Por meio de reações sucessivas e paralelas, inicialmente ocorre a transformação de compostos nitrogenados primários ( $AZ$ ) em uma série compostos secundários intermediários ( $HCN$ ,  $CN$ ,  $NH_2$ ,  $NH$ ,  $N$ ), chamados genericamente de  $XN$ . Em seguida tais compostos intermediários são submetidos a duas trajetórias concorrentes: uma consistindo em sua transformação em NO, pelo ataque de espécies contendo oxigênio ( $OX$ ); e outra conduzindo a  $N_2$ , pelo ataque de espécies contendo nitrogênio, principalmente o próprio NO.

O esquema é mostrado na Figura 2:

**FIGURA 2 - ESQUEMA GLOBAL DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE NO E N<sub>2</sub> A PARTIR DO NITROGÊNIO DO COMBUSTÍVEL**



Fonte: De Soete, 1974.

Se  $XN_i$  é um dos sucessivos intermediários, dos sucessivos braços de reação que ocorrem paralelamente, pode-se expressar a taxa de formação  $R_{1i}$ , do intermediário  $XN_i$  e as taxas e transformação destes em NO ( $R_{2i}$ ) ou em  $N_2$  ( $R_{3i}$ ):

$$R_{1i} = k_{1i} X_{AZ}^{ei} X_{RH}^{fi} \quad (28)$$

$$R_{2i} = k_{2i} X_{XN_i}^{gi} X_{O_2}^{hi} \quad (29)$$

$$R_{3i} = k_{3i} X_{XN_i}^{mi} X_{NO}^{ni} \quad (30)$$

Onde  $X_{AZ}$  e  $X_{RH}$  indicam, respectivamente, as frações molares do composto nitrogenado primário oriundo do combustível e do próprio combustível. A ordem de reação  $f$  com respeito ao combustível é formalmente introduzida por conta do fato de algumas substâncias derivadas do combustível ( $C_2$  e  $CH$ ) desempenharem alguma função na formação do intermediário.

A taxa global de formação do NO e do  $N_2$  pelo nitrogênio do combustível pode ser expressa a partir dos somatórios das taxas de consumo de cada composto intermediário, individualmente ( $\sum_i R_{2i}$  e  $\sum_i R_{3i}$ ), ou como função do composto nitrogenado primário.

A segunda hipótese, mais simples, segue o modelo correspondente às seguintes reações globais:



Segundo Miller e Bowman (1989), o ácido cianídrico parece ser o principal intermediário quando o combustível é rico em anéis aromáticos, enquanto a amônia se mostra mais importante quando o nitrogênio do combustível está presente na forma de aminas.

De Soete, (1974), investigou este modelo, inicialmente, supondo a presença do HCN como principal intermediário. Posteriormente o fez a partir da presença do NH<sub>3</sub> como precursor do NO. Para ambos os casos, as reações são:



E as respectivas taxas de reação são:

$$R_1 = -\frac{d(X_{HCN})}{dt} \Big|_1 = 1 * 10^{10} \exp\left(-\frac{33728,4}{T}\right) X_{HCN} X_{O_2}^b \quad (37)$$

$$R_2 = -\frac{d(X_{HCN})}{dt} \Big|_2 = 3 * 10^{12} \exp\left(-\frac{30204,6}{T}\right) X_{HCN} X_{NO} \quad (38)$$

$$R_3 = -\frac{d(X_{NH_3})}{dt} \Big|_3 = 4 * 10^6 \exp\left(-\frac{16109,1}{T}\right) X_{NH_3} X_{O_2}^b \quad (39)$$

$$R_4 = -\frac{d(X_{NH_3})}{dt} \Big|_3 = 1,8 * 10^8 \exp\left(-\frac{13592,1}{T}\right) X_{NH_3} X_{NO} \quad (40)$$

O valor do expoente b, por sua vez, está relacionado a fração molar do O<sub>2</sub> e varia entre 0 e 1.

Straka e Makovicka (2007) definem valores de b em função de intervalos de fração molar para o O<sub>2</sub>. Estes dados estão apresentados na Tabela 11.

**TABELA 11 – DEPENDÊNCIA DE MODELO PARA COM A CONCENTRAÇÃO DE O<sub>2</sub>**

Fração molar de gás Oxigênio	b
$X_{O_2} \leq 4,1 \times 10^{-3}$	1
$4,1 * 10^{-3} \leq X_{O_2} \leq 1,11 \times 10^{-2}$	$-3,95 - (0,9 \ln X_{O_2})$
$1,11 * 10^{-2} \leq X_{O_2} \leq 0,03$	$-0,35 - (0,1 \ln X_{O_2})$
$X_{O_2} \geq 0,03$	0

Straka e Makovicka, 2007.

Não se sabe, entretanto, se na composição estrutural do bagaço de cana-de-açúcar, os compostos nitrogenados estão, em maior grau, presentes na forma de anéis aromáticos ou aminas. Assim é razoável investigar ambas as possibilidades, de modo que a taxa global de formação para o caso de o Ácido Cianídrico ser o intermediário principal é:

$$R_{NO} = \frac{d(X_{NO})}{dt} = R_1 - R_2 \quad (41)$$

Enquanto que, para a Amônia:

$$R_{NO} = \frac{d(X_{NO})}{dt} = R_3 - R_4 \quad (42)$$

Nota-se que, em virtude da relação entre os regentes e produtos nos dois braços da reação ilustrada na Figura 2, equações auxiliares, para a formação de  $N_2$  e para o consumo de HCN, tornam-se necessárias. São elas:

- Para HCN como intermediário principal

$$R_{HCN} = \frac{d(X_{HCN})}{dt} = -(R_1 + R_2) \quad (43)$$

$$R_{N_2} = \frac{d(X_{N_2})}{dt} = R_1 + R_2 \quad (44)$$

- Para  $NH_3$  como intermediário principal

$$R_{HCN} = \frac{d(X_{NH_3})}{dt} = -(R_3 + R_4) \quad (45)$$

$$R_{N_2} = \frac{d(X_{N_2})}{dt} = R_3 + R_4 \quad (46)$$

Portanto, a partir da solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) envolvendo as taxas de formação e consumo para os três principais compostos descritos nas Equações 41 a 46, é possível avaliar produção de  $NO_x$  para diferentes condições reacionais.

## 5 Metodologia

A partir das composições imediata e elementar do bagaço de cana-de-açúcar, apresentados nas Tabelas 9 e 10, e de uma base de cálculo arbitrada em uma tonelada (1000 kg); os cálculos estequiométricos necessários foram realizados a fim de determinar a fração molar inicial do nitrogênio que, uma vez volatilizado na câmara de na forma de HCN ou  $NH_3$ , reagirá formando NO. Foi arbitrado, também, um excesso de  $O_2$  em 10%, comum em processos de combustão para tornar a queima mais eficiente.

Os cálculos correspondentes a esta etapa foram realizados utilizando o software Excel® e constam no Apêndice A.

O modelo cinético utilizado é o proposto por De Soete, (1974), para HCN e NH<sub>3</sub> como intermediários principais.

Utilizando o software MATLAB®, foi desenvolvido um programa que, a partir das entradas de temperatura, passo e tempo de simulação, resolve o sistema de EDOs e retorna, como saída, as frações molares ao final do processo.

Para este fim, lançou-se mão do método Runge-Kutta de 4ª ordem. O script correspondente a esta etapa consta no Apêndice B.

Segundo Boçon (2013), a temperatura média em fornalhas situa-se entre 800°C e 1300°. Portanto, foram arbitrados três valores neste intervalo, a saber: os dois extremos do intervalo e um valor próximo ao ponto médio (1000°C), a fim de avaliar o comportamento do modelo em toda a sua extensão.

O programa foi, então, aplicado ao conjunto de equações que se refere ao HCN como principal intermediário na formação do NO (Equações 41, 43 e 44) e, em seguida, assumindo o NH<sub>3</sub> como tal (Equações 42, 45 e 46). Cada hipótese foi testada nas três temperaturas predefinidas. As tabelas 12 e 13 trazem as condições iniciais utilizadas para todas as simulações, nas temperaturas de 800°C, 1000°C e 1300°C.

**TABELA 12 – CONDIÇÕES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO EM TODAS AS TEMPERATURAS COM HCN COMO INTERMEDIÁRIO**

Condições iniciais (t = 0)	valor
$X_{\text{HCN}} _{t=0}$	0,00138
$X_{\text{N}_2} _{t=0}$	0
$X_{\text{NO}} _{t=0}$	0
$X_{\text{O}_2} _{t=0}$	0,553

Fonte: O autor

**TABELA 13 – CONDIÇÕES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO EM TODAS AS TEMPERATURAS COM NH<sub>3</sub> COMO INTERMEDIÁRIO**

Condições iniciais (t = 0)	valor
$X_{\text{NH}_3} _{t=0}$	0,00138
$X_{\text{N}_2} _{t=0}$	0
$X_{\text{NO}} _{t=0}$	0
$X_{\text{O}_2} _{t=0}$	0,553

Fonte: O autor

Assim foi obtido o comportamento cinético das três espécies principais.

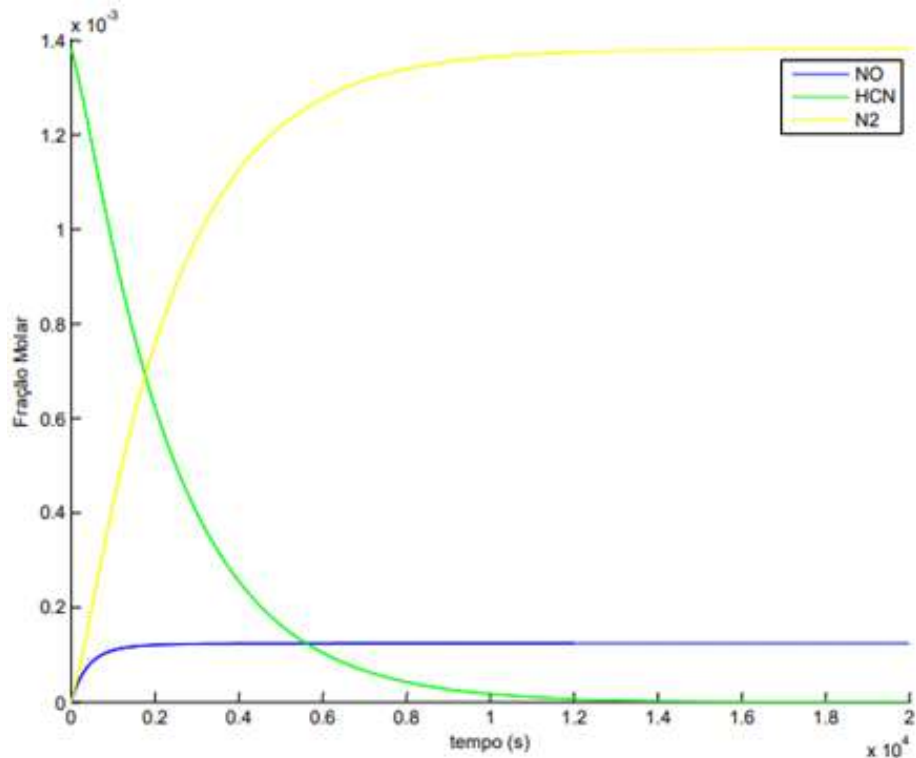
## 6 Resultados e discussões

### 6.1 Ácido cianídrico como intermediário

Uma vez definido o HCN como intermediário principal, os cálculos estequiométricos demonstram que, para as massas definidas em função da composição percentual apresentada nas Tabelas 8 e 9, a fração molar de nitrogênio e, conseqüentemente, de HCN inicial é de 0,001382. O programa, então, fornece graficamente a forma das curvas que modelam as taxas de decaimento e avanço das frações molares para o as três espécies nas temperaturas de 800°C, 1000°C e 1300°C.

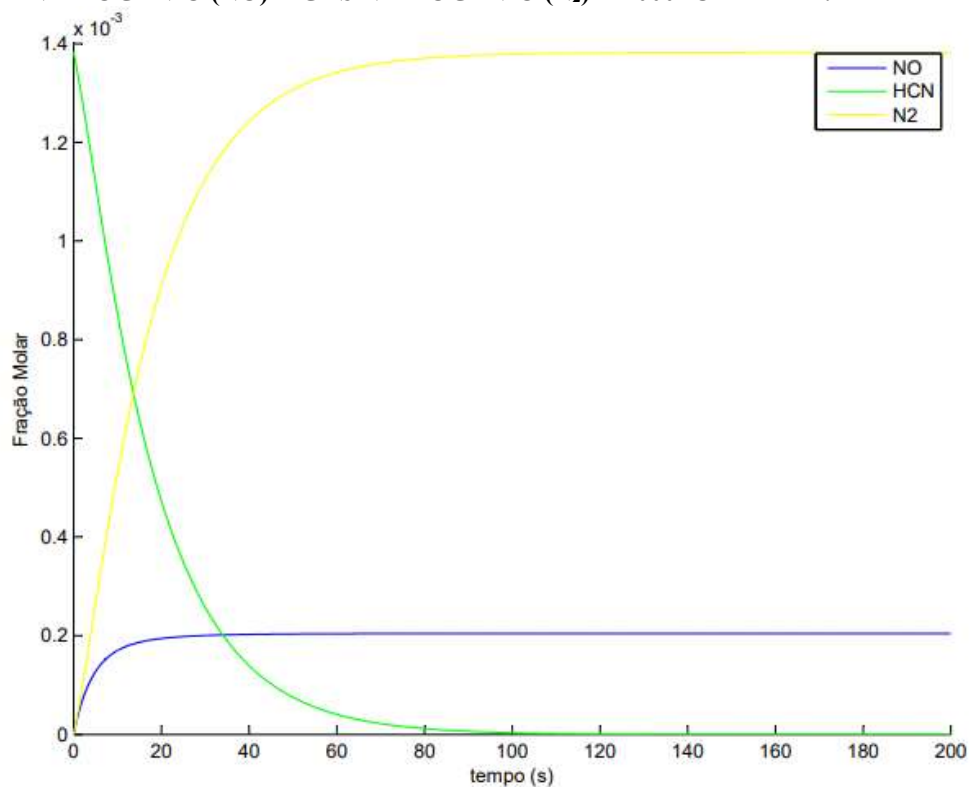
O progresso da reação é ilustrado nas Figuras 3, 4 e 5.

**FIGURA 3 – CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 800° C E 1 ATM.**



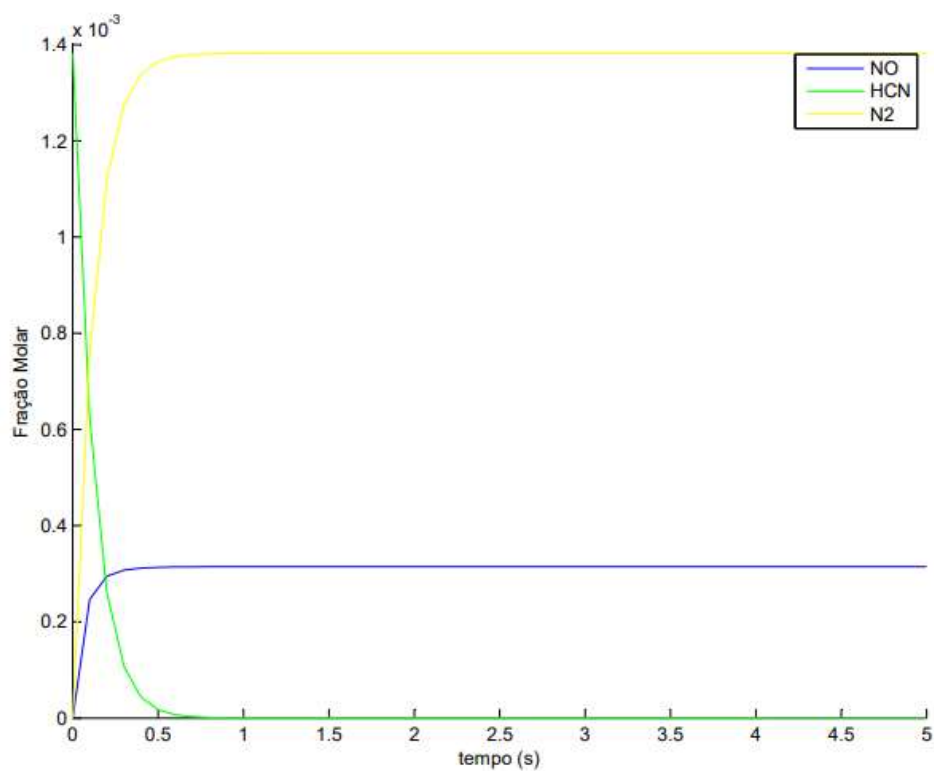
Fonte: O autor.

**FIGURA 4 – CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 1000° C E 1 ATM.**



Fonte: O autor

**FIGURA 5 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA O ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 1300° C E 1 ATM.**



Fonte: O autor.

Os valores das frações no equilíbrio são dados na Tabela 14:

**TABELA 14 – FRAÇÕES MOLARES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: HCN**

Temperatura (°C)	Frações Molares		
	NO	N <sub>2</sub>	HCN
800	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-7}$
1000	$2,046 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$7,16 \times 10^{-9}$
1300	$3,14 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-23}$

Fonte: O autor.

Assumindo, com boa aproximação, uma vez que o processo modelado ocorre à pressão de 1 atm, que os gases envolvidos se ajustam ao modelo do gás ideal; introduzindo o fator de conversão  $n$ , temos as concentrações ( $C_i$ ), em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Onde:

$$n = \frac{P}{RT} M_i \times 10^9 \quad (47)$$

$$C_i = X_i \times n \quad (48)$$

Sendo  $X_i$  e  $M_i$ , as frações e massas molares da “*inézima*” espécie.  $R$  e  $T$  representam, respectivamente, a constante dos gases ideais e a temperatura.

**TABELA 15 – CONCENTRAÇÕES (EM MASSA) DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: HCN**

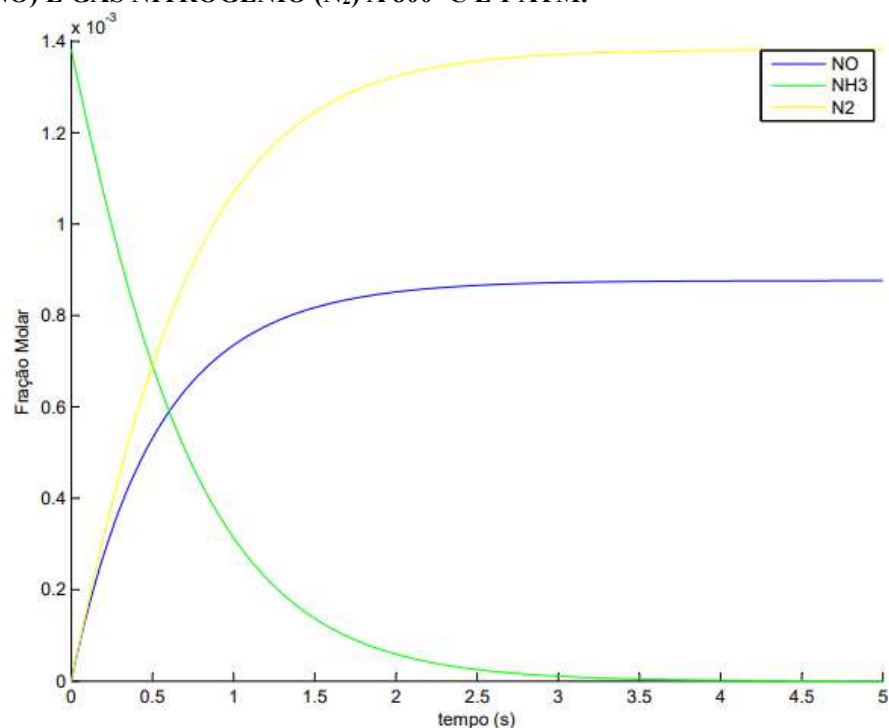
Temperatura (°C)	Concentrações ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	NO	N <sub>2</sub>	HCN
800	$4,22 \times 10^4$	$4,40 \times 10^5$	61,4
1000	$5,87 \times 10^4$	$3,70 \times 10^5$	1,85
1300	$7,30 \times 10^4$	$3,00 \times 10^5$	$6,28 \times 10^{-15}$

Fonte: O autor.

## 6.2 Amônia como intermediário

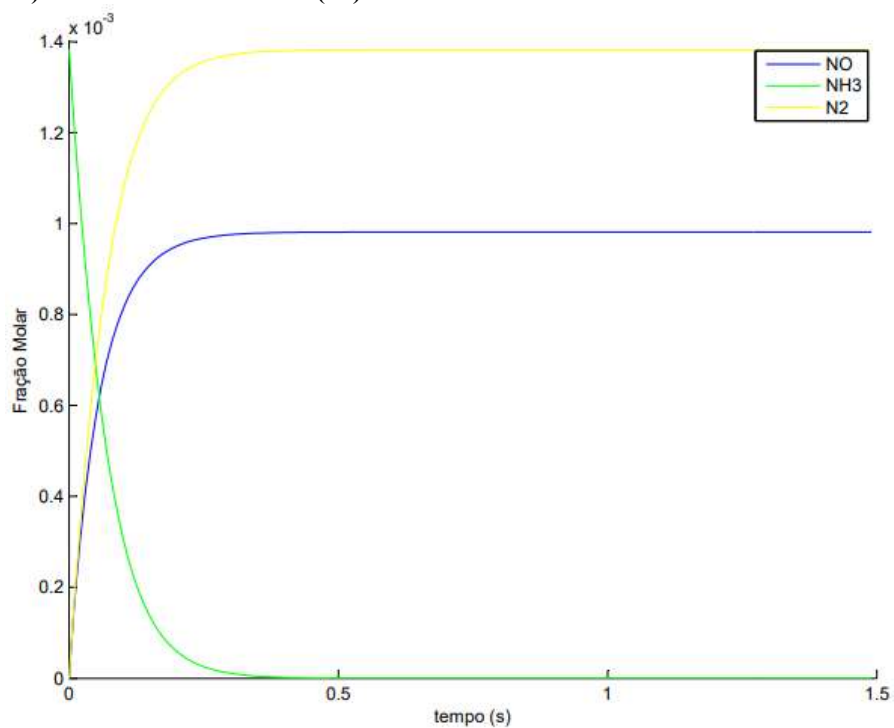
Definindo, então, o NH<sub>3</sub> como intermediário principal, para as mesmas condições reacionais, o progresso da reação é ilustrado nas Figuras 6, 7 e 8.

**FIGURA 6 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH<sub>3</sub>), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 800° C E 1 ATM.**



Fonte: O autor.

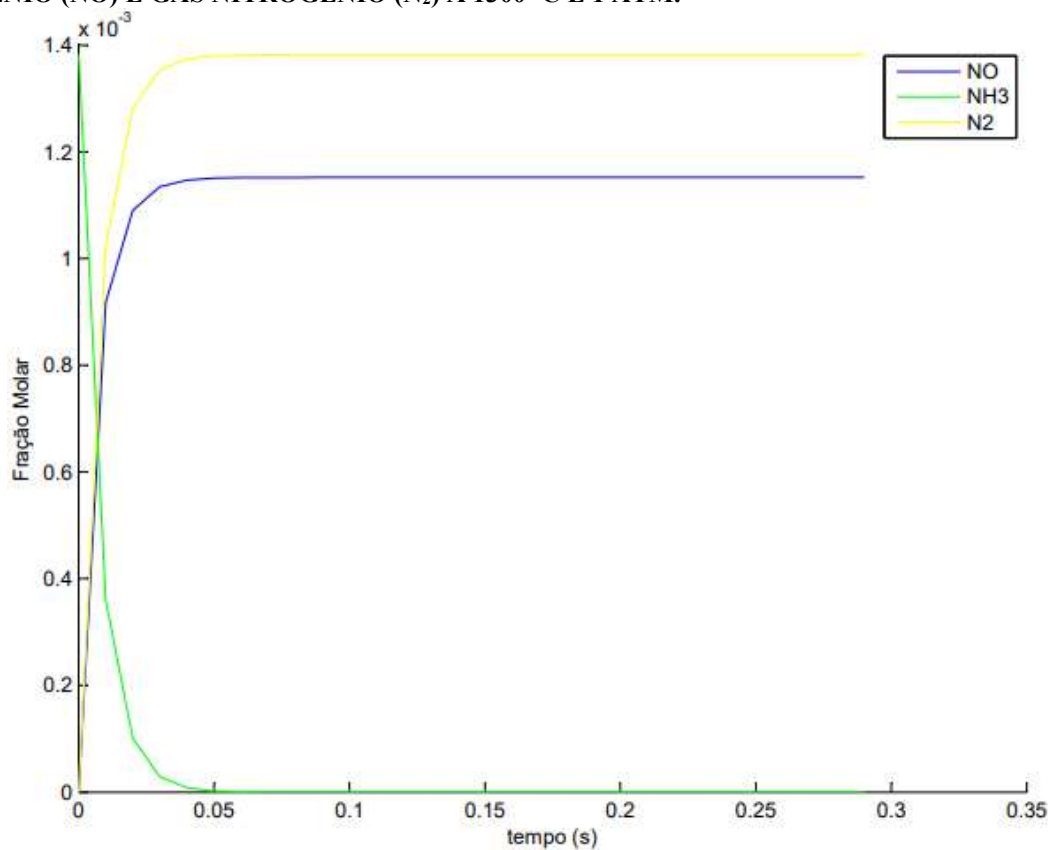
**FIGURA 7 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH<sub>3</sub>), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 1000° C E 1 ATM.**



Fonte: O autor.



**FIGURA 8 - CURVAS DE FORMAÇÃO E CONSUMO PARA A AMÔNIA (NH<sub>3</sub>), MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) E GÁS NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>) A 1300° C E 1 ATM.**



Fonte: O autor.

Os valores das frações no equilíbrio são dados na Tabela 16.

**TABELA 16 – FRAÇÕES MOLARES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: NH<sub>3</sub>.**

Frações Molares			
Temperatura (°C)	NO	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
800	0,876 × 10 <sup>-3</sup>	1,38 × 10 <sup>-3</sup>	3,54 × 10 <sup>-7</sup>
1000	0,981 × 10 <sup>-3</sup>	1,38 × 10 <sup>-3</sup>	2,12 × 10 <sup>-14</sup>
1300	1,15 × 10 <sup>-3</sup>	1,38 × 10 <sup>-3</sup>	1,88 × 10 <sup>-19</sup>

Fonte: O autor.

As respectivas concentrações são dadas na Tabela 17.

**TABELA 17 – CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO DAS ESPÉCIES FORMADAS E CONSUMIDAS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. INTERMEDIÁRIO PRINCIPAL: NH<sub>3</sub>**

Temperatura (°C)	Concentrações (µg/m <sup>3</sup> )		
	NO	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
800	$2,98 \times 10^5$	$4,40 \times 10^5$	68,47
1000	$2,81 \times 10^5$	$3,70 \times 10^5$	3,45
1300	$2,67 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$2,48 \times 10^{-11}$

Fonte: O autor.

### 6.3 Influência da concentração de oxigênio

As Equações de 37 à 40 exibem uma dependência do modelo com a concentração de O<sub>2</sub>; a partir de um expoente (*b*) que é definido, como mostra a Tabela 11, em função do intervalo no qual a fração molar do mesmo se enquadra.

Para o excesso de O<sub>2</sub> arbitrado, isto é, 10%, a fração molar de O<sub>2</sub> torna o modelo independente da concentração deste reagente. Isto se deve ao fato de que, uma vez que a concentração de oxigênio é elevada, a taxa de reação torna-se limitada apenas pela disponibilidade do intermediário, amônia ou ácido cianídrico, para a reação. Os choques ordenados e com energia o suficiente para que a reação se processe, do nitrogênio liberado pelas espécies intermediárias com o oxigênio, são facilitados pela alta concentração deste último – isto se resume no fato de que, uma vez que o nitrogênio esteja disponível para a reação, não encontrará dificuldades de localizar uma molécula de O<sub>2</sub> e a reação é instantânea.

Do contrário, levando em conta o ponto de vista do nitrogênio disponível para a reação, a sua baixa concentração torna os choques reativos mais dificultados.

Assim o modelo é, nessas condições, independente da concentração de O<sub>2</sub> e extremamente dependente da concentração dos intermediários HCN e/ou NH<sub>3</sub>.

### 6.4 Influência da temperatura

#### 6.4.1 Ácido Cianídrico como intermediário

Observando as Figuras 3 à 5 fica evidente a dependência direta da cinética da reação com a temperatura, isto é, na medida em que esta aumenta, a fração molar de NO formado também cresce; bem como diminuem as frações da espécie concorrente (N<sub>2</sub>) e o consumo do reagente principal (HCN) torna-se mais pronunciado.

É interessante notar, também, o impacto que a temperatura tem no tempo de estabilização do modelo.

Para uma temperatura de 800°C (Figura 3), limite inferior do intervalo de operação de fornalhas industriais, o tempo de simulação foi estabelecido em 20000 segundos, pra um tempo

de estabilização do modelo em torno de 12000 segundos. No instante em que a temperatura foi aumentada para 1000°C (Figura 4), o tempo de estabilização caiu drasticamente, fixando-se por volta de 100 segundos.

No limite superior do modelo, isto é, a uma temperatura de 1300°C (Figura 5), a reação se mostra extremamente rápida, estabilizando completamente antes de 1,5 segundos.

#### 6.4.2 Amônia como intermediário

As conclusões acerca da influência da temperatura na formação do NO, do N<sub>2</sub> e do consumo do intermediário, neste caso, com a amônia, é semelhante ao caso no qual o HCN foi o intermediário escolhido.

Nota-se que o aumento da temperatura acarreta aumento no rendimento da reação.

Apesar do comportamento semelhante, fica extremamente perceptível como a cinética da Amônia é muito mais sensível a temperatura. Percebe-se que, na simulação com temperatura de 800°C (Figura 6), o tempo de estabilização do modelo foi inferior aos 5 segundos, extremamente menor do que os 12000 segundos necessários para estabilizar o consumo de HCN, nas mesmas condições reacionais.

A quantidade de NO formado é, também, sensivelmente distinta do caso anterior. A amônia se mostrou capaz de formar muito mais monóxido de nitrogênio do que o HCN, alcançando valores próximos a 0,001 em todas as simulações.

Esta última afirmação também explica o comportamento contra-intuitivo das concentrações do monóxido de nitrogênio formado pela amônia, apresentadas da Tabela 16.

Observa-se uma diminuição da concentração na medida em que a temperatura aumenta, em contraste com o aumento da fração molar.

Isto se deve ao fato de que, para as três simulações, as frações molares estão muito próximas, exibindo variação bastante menor do que, por exemplo, a variação entre duas simulações consecutivas com o HCN como intermediário. A temperatura, ao contrário, varia bastante, de modo que seu efeito no coeficiente de conversão ( $n$ ) é mais pronunciado.

Matematicamente:

$$C_i = X_i \frac{P}{RT} M_i \times 10^9$$

O efeito da variação de  $X_i$  nas diferentes simulações é baixo, uma vez que este varia pouco. A temperatura, entretanto, varia bastante e é inversamente proporcional à concentração, de modo que o valor desta diminui, na medida em que T aumenta.

Assim, a diminuição da concentração com o aumento da temperatura, na simulação com amônia como intermediário, não significa uma menor produção de NO.

## 7 Conclusão

A ferramenta computacional se mostrou extremamente eficiente para solucionar o sistema de EDOs que mapeia o processo e isto reafirma importância do estudo e utilização destes métodos na engenharia, de um modo geral e, especialmente, na engenharia química, enquanto área do conhecimento que trabalha sistemas multivariáveis e que variam com o tempo.

A concentração do oxigênio é uma variável importante de processo quando este composto é escasso. Para sistemas industriais comuns, no entanto, o modelo se torna independente da concentração de O<sub>2</sub>, visto que para o progresso eficiente destes processos de combustão, este reagente deve estar em excesso.

A taxa de formação do NO, como esperado, exhibe proporcionalidade direta com a temperatura, de modo que o aumento desta última acarreta uma maior produção do poluente.

A presença do intermediário formador de NO também é um fator decisivo para o processo. Quando a biomassa em questão é rica em grupos aromáticos que propiciam a formação de HCN como intermediário principal, a temperatura mostra um efeito mais acentuado na cinética de reação – tanto na formação do NO (que varia significativamente a cada simulação), quanto no tempo no qual a reação se processa.

Tomando uma biomassa rica em grupos aminas, por sua vez, o processo, ainda que sensível às variações de temperatura, exhibe um comportamento mais atenuado, com altas taxas de formação de monóxido de nitrogênio que, entretanto, variam pouco entre si.

O efeito da presença deste intermediário, no entanto, é bastante sentido no tempo de reação.

Para todas as temperaturas a amônia exhibe uma cinética muito rápida, com tempos de estabilização inferiores a 5 segundos, absolutamente contrastante com o comportamento do ácido cianídrico.

É importante salientar que, ao se fixar a temperatura do processo em 1300°C, a proximidade desta com a temperatura onde o mecanismo térmico começa a atuar exige que se tenha cautela e mais pesquisas antes que se possa confiar na precisão do modelo. É possível que modelo térmico comece a exhibir influência significativa na contabilização do NO formado, gerando desvios.

Assim, a natureza estrutural da biomassa escolhida como combustível do processo, bem como a temperatura na qual a reação acontece, dão indicativos de serem variáveis a se controlar para minimizar as emissões de NO, potencialmente danosas ao meio ambiente e a saúde, tanto dos operadores do processo, quanto das comunidades no entorno das unidades industriais que se utilizam deste tipo de combustão.

## 8 Referências

AMÂNCIO, C. T.; NASCIMENTO, L. F. C. Asma e poluentes ambientais: um estudo de séries temporais. **Rev Assoc Med Bras.**, v58(3), p. 302-307, 2012.

ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara**. 2001. 188 f. Tese (Doutorado em Medicina)-Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BOÇON, F. T. Geradores de Vapor. 2013. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Apostila didática).

BORJA-ABURTO, V. H.; LOOMIS, D. P.; BANGDIWALA, S. I.; SHI, C. M.; RASCON-PACHECO, R. A. Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. **Am. J. Epidemiol.**, v. 145, p. 258-268, 1997.

BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A.; PROCÓPIO, M.; ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. H. N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v23 Sup 4:S, p. 570-S578, 2007.

BRASIL. **Resolução CONAMA 003/1990** do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1990. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>.> Acesso em: 20 abr 2016.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Banco de informações de geração**, 2018a. Disponível em:< <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm> > Acesso em: 25 abr 2018.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Banco de informações de geração**, 2018b. Disponível em:< <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm> > Acesso em: 25 abr 2018.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. **Resenha energética brasileira**. Distrito Federal, 2017.

\_\_\_\_\_. G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **J. Geophys. Res.**, v. 108, n. D7, p. 4207, 2003.

BUENO, F. F.; FONSECA, A. R., BRAGA, F. A.; MIRANDA, P. S. C. Qualidade do ar e internações por doenças respiratórias em crianças no município de Divinópolis, Estado de Minas Gerais. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, Maringá, v. 32, n. 2, p. 185-189, 2010.

CABRAL, L. **Conheça os gases de efeito estufa e sua influência no aquecimento global**. Disponível em: < <https://www.ecycle.com.br/6037-gases-de-efeito-estufa/> > acesso em: 03 mai 2018.

CANÇADO, J. E. D. **A poluição atmosférica e sua relação com a saúde humana na região canavieira de Piracicaba**. 2003. 201 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CARMO, C. N.; HACON, S.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. IGNOTTI, E., LEON, A. P.; ARTAXO, P. Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. **Rev Panam Salud Publica**, v. 27(1), p. 10-16, 2010.

CASTRO, H. A.; CUNHA, M. F.; MENDONÇA, G. A. S.; JUNGER, W. L.; CUNHA-CRUZ, J.; LEON, A. P. Efeitos da poluição do ar na função respiratória de escolares, Rio de Janeiro, RJ. **Rev Saúde Pública** v. 23 no. 1, p. 26-34, fev. 2009.

CÉSAR, A. C. G.; NASCIMENTO, A. L. C.; MANTOVANI, K. C. C.; VIEIRA, L. C. P. Material particulado fino estimado por modelo matemático e internações por pneumonia e asma em crianças. **Rev Paul Pediatr.**, v. 34 (1), p18-23, 2016;

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade do ar, poluentes. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/>> acesso em: 20 abr 2016.

CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA - CONEM. 6., 2010, Campina Grande. **Considerações sobre a formação de NO<sub>x</sub> na Combustão**. ABCM, 2010.

DA ROCHA, G. O. **Avaliação de compostos iônicos majoritários presentes na fase gasosa e na fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP**. 2003. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2003.

DE SOETE GG. Overall reaction rates of no and n2 formation from fuel nitrogen. **fifteenth Symposium (International) on Combustion**, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p. 1093-1102, 1975.

DIAS, A. A. C.; ANDRADE-NETO, A. V.; MILTÃO, M. S. R. **A atmosfera terrestre: composição e estrutura.** Caderno de Física da UEFS, Feira de Santana, 2007.

ECYCLE. **NO<sub>x</sub>: o que são e quais os impactos dos óxidos de nitrogênio.** Disponível em: < <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/63/3052-nox-os-oxidos-de-nitrogenio-tipos-o-que-sao-onde-estao-causas-consequencias-aquecimento-global-efeito-estuda-nitrico-nitroso-dioxido-de-nitrogenio-fontes-emissoras-compostos-impactos-como-evitar-acoes-dicas.html> > acesso em: 03 mai 2018.

LENZI, E. e FAVERO, L.O. B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência.** Editora CTC, Rio de Janeiro, 2009.

LIMA, A. G. **Geração térmica – combustão.** Disponível em: < <http://www.antonioguilherme.web.br.com/Arquivos/combustao.php> > acesso em: 30 de mai 2018.

MARTINS, C. A.; FERREIRA, M. A. **Considerações sobre a formação de NO<sub>x</sub> na combustão.** VI Congresso nacional de Engenharia Mecânica. 18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande.

MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecção de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos. **Rev. Bras. Epidemiol.**, v. 4, n. 3, p. 220-229, 2001.

MELO, F. A. D.; ROCHA, V. F.; CABRAL, T. L. F.; SANTOS, L. A. L.; SOUSA, E. S. **Relatório Técnico da safra 2016/2017,** Associação do Plantadores de Cana da Paraíba, Departamento Técnico - ASPLAN-DETEC, julho de 2017.

MILLER, J. A.; BOWMAN, C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v15, p. 287-338, 1989.

PRIMO, K. R. **Formação, controle e dispersão atmosférica dos Óxidos de Nitrogênio decorrentes da queima de bagaço em caldeiras industriais.** 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia), Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

RAGGI, M. V. K. **Modelagem da cinética química de formação de NO<sub>x</sub> em motores de ignição por centelha.** 2005. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.



SILVA, A. M. C.; MATTOS, I. E.; FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.I; HACON, S. Material particulado (PM2.5) de queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira. **Rev Bras Epidemiol**, v. 13(2), p. 337-51, 2010.

SILVA, G. F.; FERREIRA, A. L. O. "Modelagem e simulação da emissão de NO<sub>x</sub> no processo de combustão do bagaço de cana em leito fluidizado capacitivas", p. 9503-9510. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015.

SODRÉ, J. R. Modelling NO<sub>x</sub> emissions from spark-ignition engines. **Proc. Instn. Mech. Engrs**, v. 214, Part D.3, p. 929-934, ago., 2000.

STRAKA, R.; MAKOVICKA, J. MODEL OF PULVERIZED COAL COMBUSTION IN A FURNACE. **Kybernetika** — v. 43, n. 6, p. 879–891. 2007.

TURNES, S. R.. **Combustão** conceitos e aplicações. 2. ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 20013.

TURNES, S.R.; Lovett, J.A Measurements of Oxides of Nitrogen Emissions from Turbulent Propane Jet Diffusion Flame, **Combustion Science and Technology**, v. 66, p. 233-249, 1989.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Particulate matter research needs for human health risk assessment to support future reviews of the National Ambient Air Quality Standards for particulate matter**. NC 27711, EPA/600/R-97/132F, 1998.

VERGNHANINI FILHO, R. Emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) na combustão industrial. **Rev IPT Tecnologia e Inovação**, São Paulo, v.1, n.3, p. 6-19, dez., 2016.

VLASSOV,D. **Fundamentos da combustão**, 2008.

**APENDICE A – TABELAS DE CALCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES LIBERADOS NA COMBUSTÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

composição elementar:	
C	0,4515
H	0,0535
O	0,4155
N	0,0038
S	0,0001
Cl	0,0003
Cinzas	0,0753

composição imediata:	
carbono fixo	0,14
voláteis	0,766
umidade	0,059
cinzas	0,0753

Mm (kg/kmol)	
C	12,0107
H	1,00794
O	15,999
N	14,0067
S	32,065
Cl	35,453
H <sub>2</sub> O	18,01488
SO <sub>2</sub>	64,063
NO	30,0057

massas (kg):	
bagaço	1000
C	451,5
H	53,5
O	415,5
N	3,8
S	0,1
Cl	0,3
Cinzas	75,3
H <sub>2</sub> O	59
total	1000

Composição da umidade (kg)	
H	6,60214889
O	52,39785111

massas umidade descontada (kg):	
bagaço	1000
C	451,5
H livre	46,89785111
O livre	363,1021489
N	3,8
S	0,1
Cl	0,3
Cinzas	75,3
H <sub>2</sub> O	59
total	1000

demanda de oxigênio	
espécie formada	massa necessária
H <sub>2</sub> O	372,2040597
SO <sub>2</sub>	0,099791049
NO	4,340508471
CO <sub>2</sub>	1202,852207
ClO <sub>2</sub>	0,27076411
total bruto	1579,76733
excesso de ar (10%)	1,1
total liquido	1737,744063

demanda de injeção de oxigênio:	1374,641914
---------------------------------	-------------

mols puros	
C	37,59148
H livre	46,52842
O livre	22,6953
N	0,271299
S	0,003119
Cl	0,008462
H2O	3,27507
total	110,3731

mols com adição de O2	
C	37,59148093
H livre	46,52841549
O total	108,6157924
N	0,271298736
S	0,003118665
Cl	0,008461907
H2O	3,275070386
total	196,2936385

frações molares	
C	0,1915064
H livre	0,2370348
O total	0,5533332
N	0,0013821
S	1,589E-05
Cl	4,311E-05
H2O	0,0166845
total	1

## APENDICE B – PROGRAMAS

### HCN como intermediário principal:

#### Script da Runge-Kutta de 4  ordem:

```
% RK4
```

```
function [XNO,XHCN,XN2, T] = RK4(t,XNO,XHCN, XN2,passo, T)
```

```
K1 = MODELO(t, XNO, XHCN, XN2, T);
K2 = MODELO(t+passo/2, XNO+passo/2*K1(1),
XHCN+passo/2*K1(2), XN2+passo/2*K1(3), T);
K3 = MODELO(t+passo/2, XNO+passo/2*K2(1),
XHCN+passo/2*K2(2), XN2+passo/2*K2(3), T);
K4 = MODELO(t+passo, XNO+passo*K3(1), XHCN+passo*K3(2),
XN2+passo*K3(3), T);
```

```
XNO = XNO + (passo/6)*(K1(1)+2*K2(1)+2*K3(1)+K4(1));
XHCN = XHCN + (passo/6)*(K1(2)+2*K2(2)+2*K3(2)+K4(2));
XN2 = XN2 + (passo/6)*(K1(3)+2*K2(3)+2*K3(3)+K4(3));
```

#### Script do modelo

```
% MODELO
```

```
function [dX]= MODELO(t,XNO, XHCN, XN2, T)
```

```

% NO
R1 = (10^10)*exp(-33728.4/T)*XHCN;
R2 = 3*(10^12)*exp(-30204.6/T)*XHCN*XNO;

%HCN
Ra1 = (10^10)*exp(-33728.4/T)*XHCN;
Ra2 = 3*(10^12)*exp(-30204.6/T)*XHCN*XNO;

%N2
Rc1 = (10^10)*exp(-33728.4/T)*XHCN;
Rc2 = 3*(10^12)*exp(-30204.6/T)*XHCN*XNO;

dX(1)= R1 - R2;
dX(2)= -(Ra1 + Ra2);
dX(3)= Rc1+ Rc2;

end

```

### Script do programa principal

```

%PRINCIPAL
clear
XNO0 = 0; XHCN0 = 0.001382; XN20 = 0;
XNO_1 = [];
XHCN_1 = [];
XN2_1 = [];

passo = input('passo : ');

t = 0;
tf = input('tempo final: ');
T = input('Temperatura em °C: ');
T = T + 273.15;

tt = [];
global contador;
contador = 1;
while (t < tf)
    XNO_1(contador) = XNO0;
    XHCN_1(contador) = XHCN0;
    XN2_1(contador) = XN20;
    tt(contador) = t;

    [XNO,XHCN,XN2] = RK4(t,XNO0, XHCN0, XN20, passo, T);

```

```

XNO0 = XNO;
XHCN0 = XHCN;
XN20 = XN2;
t = t + passo;
contador = contador + 1;
end

%plot das concentrações
figure(1)
hold on
plot(tt, XNO_l)
plot(tt, XHCN_l, 'g')
plot(tt, XN2_l, 'y')
hold off

XN2_final = XN2_l(length(XN2_l));
XNO_final = XNO_l(length(XNO_l));
XHCN_final = XHCN_l(length(XHCN_l));

fprintf('XN2: %d\n ', XN2_final)
fprintf('XNO: %d\n ', XNO_final)
fprintf('XHCN: %d\n ', XHCN_final)

```

### **NH<sub>3</sub> como intermediário principal:**

#### **Script da Runge-Kutta de 4ª ordem:**

```

% RK4

function [XNO,XNH3,XN2] = RK4(t,XNO,XNH3, XN2,passo, T)

K1 = MODELO(t, XNO, XNH3, XN2, T);
K2 = MODELO(t+passo/2, XNO+passo/2*K1(1),
XNH3+passo/2*K1(2), XN2+passo/2*K1(3), T);
K3 = MODELO(t+passo/2, XNO+passo/2*K2(1),
XNH3+passo/2*K2(2), XN2+passo/2*K2(3), T);
K4 = MODELO(t+passo, XNO+passo*K3(1), XNH3+passo*K3(2),
XN2+passo*K3(3), T);

XNO = XNO + (passo/6)*(K1(1)+2*K2(1)+2*K3(1)+K4(1));
XNH3 = XNH3 + (passo/6)*(K1(2)+2*K2(2)+2*K3(2)+K4(2));
XN2 = XN2 + (passo/6)*(K1(3)+2*K2(3)+2*K3(3)+K4(3));

end

```

## Script do modelo

```
% MODELO

function [dX]= MODELO(t,XNO, XNH3, XN2, T)

% NO
R1 = 4*(10^6)*exp(-16109.1/T)*XNH3;
R2 = 1.8*(10^8)*exp(-13592.1/T)*XNH3*XNO;

%NH3
Ra1 = 4*(10^6)*exp(-16109.1/T)*XNH3;
Ra2 = 1.8*(10^8)*exp(-13592.1/T)*XNH3*XNO;

%N2
Rc1 = 4*(10^6)*exp(-16109.1/T)*XNH3;
Rc2 = 1.8*(10^8)*exp(-13592.1/T)*XNH3*XNO;

dX(1)= R1 - R2;
dX(2)= -(Ra1 + Ra2);
dX(3)= Rc1+ Rc2;

end
```

## Script do programa principal

```
%PRINCIPAL
clear
XNO0 = 0; XNH30 = 0.001382; XN20 = 0;
XNO_1 = [];
XNH3_1 = [];
XN2_1 = [];

passo = input('passo: ');

t = 0;
tf = input('tempo final: ');
tt = [];
contador = 1;
T = input('Temperatura (°C): ');
T = T + 273.15;
while (t < tf)
    XNO_1(contador) = XNO0;
    XNH3_1(contador) = XNH30;
    XN2_1(contador) = XN20;
    tt(contador) = t;

    [XNO,XNH3,XN2] = RK4(t,XNO0, XNH30, XN20, passo, T);
```

```

        XNO0 = XNO;
        XNH30 = XNH3;
        XN20 = XN2;
        t = t + passo;
        contador = contador + 1;
end

%plot das concentrações
figure(1)
hold on
plot(tt, XNO_l)
plot(tt, XNH3_l, 'g')
plot(tt, XN2_l, 'y')
hold off

XN2_final = XN2_l(length(XN2_l));
XNO_final = XNO_l(length(XNO_l));
XNH3_final = XNH3_l(length(XNH3_l));

fprintf('XN2: %d\n ', XN2_final)
fprintf('XNO: %d\n ', XNO_final)
fprintf('XNH3: %d\n ', XNH3_final)

```